

Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn  
Institut für Lebensmittelwissenschaft und Lebensmittelchemie

**Untersuchungen zur NIRS-Methodenentwicklung  
für Kartoffeln aus dem Organischen Landbau  
unter Berücksichtigung von Jahrgangs- und Sorteneinflüssen**

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Martin Diller

aus

Stuttgart

Bonn 2002

**Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn**

1. Referent: Prof. Dr. H. Büning-Pfaue  
2. Referent: Prof. Dr. K.-J. Steffens  
Tag der Promotion: 8.2.2002

Mein herzlicher Dank gilt

Herrn Prof. Dr. H. Büning-Pfaue für das Überlassen des Themas, für die fachlichen Anregungen und Diskussionen sowie für die Unterstützung bei der Anfertigung der Dissertationsschrift,

Herrn Prof. Dr. K.-J. Steffens, Institut für Pharmazeutische Technologie, für die freundliche Übernahme des Korreferates,

Herrn Prof. Dr. H.-P. Helfrich, Mathematisches Seminar der Landwirtschaftlichen Fakultät, für die hervorragende Unterstützung bei allen Fragen der „höheren“ Mathematik und für das C++-Programm zur Auswertung der NIR-Spektren mit der Ridge Regression,

Herrn Prof. Dr. U. Köpke, Institut für Organischen Landbau, als Sprecher der DFG-Forschergruppe, sowie allen Mitgliedern der Forschergruppe für die gute Organisation und Zusammenarbeit,

Herrn Dr. R. Haverkamp, Mathematisches Seminar der Landwirtschaftlichen Fakultät, für die Hilfestellungen bei der statistischen Auswertung der NIRS-Messwerte,

allen Mitarbeitern des Institutes für Lebensmittelwissenschaft und Lebensmittelchemie für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima, und hier besonders Peter Müller und Jörg Harder für die vielen großen und kleinen Gefallen bei analytischen und anderen Problemen,

Inga Mickley, Christina Träger, Yvonne Zielezny, Sabine Sampels und Regine Geisler für die großartige Arbeit im Labor und bei der Ernte,

Herrn Dr. D. Neuhoff und Andrea Brunsch vom Institut für Organischen Landbau für den Anbau und die Pflege der Kartoffelkulturen,

der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung dieser Arbeit im Rahmen der Projekte der Forschergruppe „Optimierungsstrategien im Organischen Landbau“,

Herrn Dr. R. Hartmann für die Einführung in das Projekt und die Überlassung der Messwerte aus den Erntejahren 1994 - 1996,

meinen „Weggefährten“ Nils Kühlsen und Stefan Kehraus

und ganz besonders meinen Eltern.

## **Publikationen**

HARTMANN R, DILLER M, KÖPKE U, BÜNING-PFAUE H (1998)

Inhaltsstoffbestimmung bei Kartoffeln mittels NIRS. In: Bericht über die 20. Kartoffeltagung 1998, Granum-Verlag, Detmold, 31-43

DILLER M, HARTMANN R, KÖPKE U, BÜNING-PFAUE H (1998)

Differenzierung von Lagerqualitäten bei Kartoffeln aus dem Organischen Landbau mittels Nahinfrarot-Spektrometrie (NIRS) - Methodenentwicklung und Praxis-Erprobung. VDLUFA-Schriftenreihe 49/1998, VDLUFA Darmstadt, 199-202

BÜNING-PFAUE H, DILLER M (2000)

Schnelle Analyse von Lebensmitteln mittels Nahinfrarot-Spektrometrie (NIRS). Ernährungs-Umschau **47**, 15-20

BÜNING-PFAUE H, HARDER J, DILLER M (2000)

Aktueller Entwicklungsstand und Perspektiven von NIRS. Zucker- und Süßwaren Wirtschaft **53**, 54-57

DILLER M, HELFRICH H-P, KÖPKE U, BÜNING-PFAUE H (2000)

Ausgleich von Jahres- und Sorteneinflüssen bei der NIRS-Methodenentwicklung von Kartoffeln. VDLUFA-Schriftenreihe 53/2000, Band III, VDLUFA Darmstadt, 149-155

DILLER M, HELFRICH H-P, BÜNING-PFAUE H (2001)

Ausgleich von Jahres- und Sorteneinflüssen bei der NIR-spektrometrischen Kalibration von pflanzlichen Lebensmitteln; Folgerungen und Auswertungen von Kartoffelkollektiven. Lebensmittelchemie **55**, 14

	I
Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	VII
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Grundlagen der Nahinfrarot-Spektrometrie	1
1.2 NIRS-Analysen wasserreicher pflanzlicher Lebensmittel	3
1.3 Probleme und Ansätze für die Optimierung der Kartoffeluntersuchungen	6
1.4 Ziele und Aufgaben	7
<b>2 Material und Methoden</b>	<b>8</b>
2.1 Probenmaterial	8
2.1.1 Proben der DFG-Forschergruppe OSIOL	8
2.1.2 Weitere Proben	10
2.2 Kartoffeluntersuchungen	10
2.2.1 Probenauswahl	10
2.2.2 Herstellung des Messsubstrates	10
2.2.3 NIR-spektrometrische Messung	10
2.2.4 Referenzanalytik	11
2.3 NIRS-Leistungsparameter und deren Bewertung	12
2.3.1 Leistungsparameter zur Kontrolle der Spektren und referenzanalytischen Werte	13
2.3.2 Parameter zur Kontrolle der Vorhersageleistung der Kalibration	13
2.4 Beschreibung verschiedener Verfahren der Kalibrationsentwicklung	15
2.4.1 Kalibration mittels Modified Partial Least Squares Regression (MPLSR) unter Verwendung des gesamten Datensatzes (GLOBAL)	15
2.4.2 Einzelprobenkalibration (LOCAL)	16
2.4.3 Kalibration mittels Ridge Regression (RR) mit nicht-linear erweiterten Termen der Spektren- und Inhaltsstoffmatrix	17
2.4.4 Kalibration mittels MPLSR unter Verwendung eines spektral ausgewählten Datensatzes (SELECT)	23
2.5 Prüfungen zur Vorhersageleistung verschiedener Kalibrationsmodelle	23
2.5.1 Umfang der verwendeten Datensätze	23
2.5.2 Auswahl der Datensätze für die Validation bestehender Schätzfunktionen	24
2.5.3 Auswahl der Datensätze für die Vorhersage „kalibrationsfremder,, Proben	25
2.5.4 Ablauf der Prüfungen für den Vergleich der Kalibrationsmodelle	27
2.6 Untersuchungen zur Beziehung zwischen Global-H- bzw. Neighbourhood-H-Werten und den Residuenbeträgen der Vorhersage „kalibrationsfremder,, Proben	28
2.7 Vorernteuntersuchungen 1998 - 1999 und der Einsatz der NIRS-Methode für die Wareneingangskontrolle in einem kartoffelverarbeitenden Industriebetrieb	28
2.7.1 Vorernteuntersuchungen 1998 - 1999	28
2.7.2 Wareneingangskontrolle in einem kartoffelverarbeitenden Industriebetrieb	29
<b>3 Ergebnisse</b>	<b>30</b>
3.1 Erreichte Vorhersageleistungen der geprüften Kalibrationsmodelle für die Kartoffelkollektive 1994 - 1999	30
3.1.1 Einzelne Kalibrationsmodelle	30
3.1.2 Vergleich der Vorhersageleistungen der Modelle GLOBAL, LOCAL und RRS/RRI	33
3.1.3 SELECT (spektral ausgewählte Kalibrationsproben mit MPLSR)	36
3.2 Bedeutende spektrale Einflüsse bestimmter Proben und deren Auswirkungen auf bestehende Kalibrationsleistungen (MPLSR) in ihrer Spektrenpunkte-Verteilung	37

3.3	Vorhersageleistung der geprüften Kalibrationsmodelle für „kalibrationsfremde,, Proben	41
3.4	Untersuchungen zur Differenzierung von Kartoffel-Teilkollektiven (Varianzanalyse der NIRS-Vorhersagewerte)	48
3.4.1	Proben aus den Lagerungen nach 8 und 16 Wochen (1997 - 1999)	49
3.4.2	Proben aus den Düngungsstufen 0, 80, 120, 160 und 240 kg N/ha (1997 - 1999)	50
3.5	Ergebnisse zur Untersuchung der Korrelationen zwischen Global-H-Werten und Residuenbeträgen	51
3.6	Praktischer Einsatz der NIRS-Methode zur Kartoffeluntersuchung	53
3.6.1	NIRS-Analysen unmittelbar an den Kulturen, Folgerungen für entsprechende Bewertungen vor Ort	53
3.6.2	Erfahrungen in der Wareneingangskontrolle eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebs	54
<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>56</b>
4.1	Vergleich der erreichten Methodenleistung für Kartoffelproben aus sechs Erntejahren (1994 - 1999) mit Ergebnissen aus den Jahren 1994 - 1996	56
4.2	Vergleich der geprüften Kalibrationsmodelle bei der Vorhersage „kalibrationsfremder,, Kartoffelproben	57
4.3	Folgerungen für den Einsatz der NIR-Spektrometrie bei der Untersuchung von Kartoffel-inhaltsstoffen (z.B. Qualitätsbewertung)	59
4.4	Folgerungen für die Eignung der geprüften Sorten zum Kartoffelanbau im Organischen Landbau („Optimierungsstrategien,,) im Vergleich mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen der DFG-Forscherguppe	61
4.5	Maßgaben für NIRS-Analysen aus dem Vergleich der erreichten Methodenleistung für Kartoffeln mit anderen, wasserreichen pflanzlichen Erntegütern	62
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>65</b>
<b>6</b>	<b>Literatur</b>	<b>67</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>76</b>
7.1	Tabellen	76
7.2	Abbildungen	91

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 1-1</b>	Ablauf der NIRS-Methodenentwicklung mit Kalibration und Validation (nach URBAN, 1996 und TILLMANN, 1997)	2
<b>Abb. 2-1</b>	Übersicht der einzelnen Kalibrationsverfahren für die MPLS-Regression (MPLSR) und die Ridge Regression (RR)	15
<b>Abb. 2-2</b>	Ablaufschema der Kalibrationsentwicklung einschließlich Validation mit Auswahl der Kalibrations- und Validationsdatensätze sowie Berechnung und Bezeichnung der einzelnen Schätzfunktionen	26
<b>Abb. 3-1</b>	Vergleich der SEP-Werte der GLOBAL-Kalibrationen GBL, GBL <sub>H</sub> (1994 - 1996, <i>Agria, Granola, Nicola, Provento</i> ) und der Gesamtkalibration Q4-5/S6 (HARTMANN, 1998)	31
<b>Abb. 3-2</b>	Vergleich der RPD-Werte der Validation (VAL) für die Kalibrationsmodelle GLOBAL, LOCAL und RR (4 Varianten) mit Kennzeichnung der RPD-Bereiche für eine befriedigende bzw. gute Vorhersageleistung (WILLIAMS und SOBERING, 1993)	34
<b>Abb. 3-3</b>	Vergleich der SEP-Werte der GLOBAL-Kalibration GBL <sub>H</sub> und der Kalibrationen mit spektral ausgewählten Proben SCT (SELECT; NH-Limit 0,3, 0,6 und 0,9)	36
<b>Abb. 3-4a-b</b>	Verteilungen der Kalibrationsproben 1994 - 1999 ( <i>Agria, Grandifolia, Granola, Nicola, Provento</i> ) als Spektrenpunkte im dreifaktoriellen Raum, gekennzeichnet nach <b>a</b> ) Erntejahren und <b>b</b> ) Sorten (Hauptkomponenten 1 bis 3, Trockenmasse)	38
<b>Abb. 3-5a-b</b>	Euklidische Distanzen der Mittelpunkte einer Spektrenpunkte-Untergruppe zum Zentrum des mehrfaktoriellen Raumes für die Proben der <b>a</b> ) Erntejahre und <b>b</b> ) Sorten (14 Hauptkomponenten, Trockenmasse)	38
<b>Abb. 3-6a-b</b>	Verteilung der Euklidischen Distanz der einzelnen Spektrenpunkte zum Mittelpunkt der Spektrenpunkte-Untergruppe für <b>a</b> ) Erntejahre und <b>b</b> ) Sorten (14 Hauptkomponenten, Trockenmasse)	39
<b>Abb. 3-7</b>	Vergleich der erreichten Methodengüte anhand von SEP- und RPD-Werten für die schrittweise Erweiterung der GLOBAL-Kalibration mit Proben der Erntejahre 1994 - 1999 (5 Sorten, Trockenmasse)	41
<b>Abb. 3-8</b>	Vergleich der 3 Auswertungsmodelle (alle 4 RR-Varianten) für die Vorhersage der „kalibrationsfremden“, Proben des Erntejahres 1996 mittels der dabei erhaltenen SEPC- und Bias-Werte	42
<b>Abb. 3-9</b>	Prozentuale Verteilung der signifikant besseren Vorhersagen mit den 3 Auswertungsmodellen für die untersuchten Inhaltsstoffe	46
<b>Abb. 3-10a</b>	Verteilung der nicht signifikant und der signifikant besseren Vorhersagen (alle 3 Auswertungsmodelle) bezogen auf alle möglichen paarweisen Vergleiche	47
<b>Abb. 3-10b</b>	Verteilung der 4 RR-Varianten bezogen auf alle signifikant besseren RR-Vorhersagen	47
<b>Abb. 3-11</b>	Anteile der signifikant besseren Vorhersagen der untersuchten Teildatensätze mit RR, GLOBAL oder LOCAL für die Validation und die „kalibrationsfremden“, Proben der Erntejahre und Sorten in Prozent (alle Inhaltsstoffe)	48
<b>Abb. 3-12a-b</b>	Korrelation zwischen GH-Werten und Residuenbeträgen für <b>a</b> ) Erntejahr 1996 ( $r_p = 0,15$ ) und <b>b</b> ) Erntejahr 1998 ( $r_p = 0,42$ ); Trockenmasse, MPLSR	52
<b>Abb. 3-13a-c</b>	Verteilung der Korrelationskoeffizienten für <b>a</b> ) die 6 genannten Regressionsmodelle bezogen auf die Summe aller Inhaltsstoffe ( $n = 70$ ), <b>b</b> ) die untersuchten Inhaltsstoffe ( $n = 60$ ) und <b>c</b> ) für 10 Datensätze ( $n = 42$ )	53
<b>Abb. 3-14</b>	Lage der Spektrenpunkte im zweifaktoriellen Raum (Hauptkomponenten 1 und 2) für <i>Tomensa</i> und <i>Saturna</i> sowie für den Kalibrationsdatensatz QS4-8	54

---

<b>Abb. 4-1</b>	Einfluss des Modell- und Schätzfehlers der Regression auf die Vorhersageleistung einer Schätzfunktion bei wachsender Komplexizität des Kalibrationsmodells (NÆS ET AL., 1986)	60
<b>Abb. 7-1</b>	Vergleich der RPD-Werte der Validation ( $VAL_H$ ) für die Kalibrationsmodelle GLOBAL, LOCAL und RR (4 Varianten) mit Kennzeichnung der RPD-Bereiche für eine befriedigende bzw. gute Vorhersageleistung	91
<b>Abb. 7-2</b>	Vergleich der erreichten Methodengüte anhand SEP- und RPD-Werten für die schrittweise Erweiterung der GLOBAL-Kalibration mit Proben der Sorten <i>Granola</i> , <i>Agria</i> , <i>Grandifolia</i> , <i>Nicola</i> , <i>Provento</i> (1994 - 1999, Trockenmasse)	91
<b>Abb. 7-3a-h</b>	SEPC- und Bias-Werte für die Vorhersage „kalibrationsfremder“, Proben der Erntejahre <b>a)</b> 1996, <b>b)</b> 1997, <b>c)</b> 1998, <b>d)</b> 1999 und der Sorten <b>e)</b> <i>Agria</i> , <b>f)</b> <i>Grandifolia</i> , <b>g)</b> <i>Nicola</i> , <b>h)</b> <i>Provento</i>	92



## Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 1-1</b>	NIRS-Untersuchungen verschiedener Parameter in wasserreichen, pflanzlichen Lebensmitteln	4
<b>Tab. 2-1</b>	Versuchsbedingungen und Umfang der untersuchten Kartoffelproben für die Erntejahre 1994 - 1996 vom Wiesengut	9
<b>Tab. 2-2</b>	Versuchsbedingungen und Umfang der untersuchten Kartoffelproben für die Erntejahre 1997 - 1999 vom Wiesengut	9
<b>Tab. 2-3</b>	Umfang der Kartoffelproben für 1997 - 1999, die zusätzlich untersucht wurden	10
<b>Tab. 2-4</b>	Übersicht der untersuchten Inhaltsstoffe und der verwendeten Bestimmungsmethoden	11
<b>Tab. 2-5</b>	Wiederholbarkeiten $r_w$ für die einzelnen referenzanalytischen Bestimmungen	12
<b>Tab. 2-6</b>	Übersicht der Bewertungsstufen des RPD	14
<b>Tab. 2-7</b>	„Optimale,, Anzahl der gemittelten oder differenzierten Absorptionswerte der Spektrenmatrix <b>S</b> (Berechnung mittels Simplex-Algorithmus)	21
<b>Tab. 2-8</b>	Polynomgrade der „optimalen,, RRS-Kalibrationen	22
<b>Tab. 2-9</b>	Skalierungsfaktoren $\alpha_s$ der optimierten RRS-Kalibrationen (Berechnung mittels Simplex-Algorithmus)	22
<b>Tab. 2-10</b>	Empfehlungen für die oberen und unteren Grenzwerte der RRS-Kalibrationsparameter zur Optimierung der RRS mittels Simplex-Algorithmus	23
<b>Tab. 2-11</b>	Kalibrationsdatensätze KAL und KAL <sub>H</sub> sowie Validationsdatensätze VAL und VAL <sub>H</sub> für die genannten Inhaltsstoffe	24
<b>Tab. 2-12</b>	Kurzbezeichnungen der Schätzfunktionen für die angegebenen Regressionsmodelle getrennt nach Auswahl der Kalibrationsproben über Inhaltsstoffkonzentration (KAL) oder GH-Wert (KAL <sub>H</sub> )	25
<b>Tab. 2-13</b>	Zusammensetzung und Kurzbezeichnung der einzelnen Kalibrations- und Vorhersagedatensätze.	25
<b>Tab. 3-1</b>	Voraussetzungen und Ergebnisse der Methodenentwicklung für die geprüften Gesamtkalibrationen GLOBAL (1994 - 1999; <i>Agria</i> , <i>Grandifolia</i> , <i>Granola</i> , <i>Nicola</i> , <i>Provento</i> )	30
<b>Tab. 3-2</b>	Voraussetzungen und Ergebnisse der Methodenentwicklung für die Einzelprobenkalibration LOCAL	32
<b>Tab. 3-3a-d</b>	Voraussetzungen und Ergebnisse der Methodenentwicklungen für die Ridge Regression; <b>a)</b> RSm, RIm, <b>b)</b> RSm <sub>H</sub> , RIm <sub>H</sub> , <b>c)</b> RSd, RId und <b>d)</b> RSd <sub>H</sub> , RId <sub>H</sub>	33
<b>Tab. 3-4</b>	Übersicht der paarweisen Vergleiche mittels Vorzeichentest nach DIXON für die Validationsdatensätze VAL und VAL <sub>H</sub> . Angabe der signifikanten Unterschiede mit der Bezeichnung des jeweils besseren Modells (für RR die jeweils günstigste Variante). Differenzierung der 3 Auswertungsmodelle in signifikant homogene Gruppen ( $\alpha = 0,05$ ), Reihenfolge a, b, c beschreibt die abnehmende Vorhersageleistung	35
<b>Tab. 3-5</b>	Anzahl der signifikanten Unterschiede und der prozentualen Anteile bezogen auf die Validationsdatensätze VAL und VAL <sub>H</sub> (Ergebnisse der Ridge Regression als Summe und für die 4 Einzelvarianten angegeben).	35
<b>Tab. 3-6</b>	Anzahl der Kalibrationsproben und die RPD-Werte für die Kalibrationsdatensätze GBL <sub>H</sub> , SCT <sub>03</sub> , SCT <sub>06</sub> und SCT <sub>09</sub>	37
<b>Tab. 3-7a</b>	Übersicht der paarweisen Vergleiche mittels Vorzeichentest nach DIXON für die Vorhersagedatensätze 1996 - 1999	43
<b>Tab. 3-7b</b>	Übersicht der paarweisen Vergleiche mittels Vorzeichentest nach DIXON für die Vorhersagedatensätze <i>Agria</i> , <i>Grandifolia</i> , <i>Nicola</i> und <i>Provento</i>	44

<b>Tab. 3-8a-b</b>	Anzahl der signifikanten Unterschiede und der prozentualen Anteile bezogen auf die Vorhersagedatensätze <b>a)</b> der Erntejahre 1996 - 1999 und <b>b)</b> der Sorten <i>Agria</i> , <i>Grandifolia</i> , <i>Nicola</i> und <i>Provento</i>	45
<b>Tab. 3-9</b>	Anzahl der signifikanten Unterschiede im paarweisen Vergleich und der prozentualen Anteile bezogen auf die untersuchten Inhaltsstoffe für die Summe aller zehn untersuchten Datensätze (Validation und Vorhersage „kalibrationsfremder,, Proben)	46
<b>Tab. 3-10</b>	Übersicht der genutzten Auswertungsmodelle für die Vorhersage der NIRS-Schätzwerte zur varianzanalytischen Differenzierung	48
<b>Tab. 3-11a-b</b>	Übersicht der varianzanalytischen Differenzierung der Lagerungsdauer der Erntejahre 1997 - 1999 für <b>a)</b> den Düngungsversuch und <b>b)</b> den Sortenversuch. Die Buchstaben a, b und c kennzeichnen homogene Gruppen der NIRS-Schätzwerte (Tukey-Test)	49
<b>Tab. 3-12a</b>	Übersicht der varianzanalytischen Differenzierung der Düngungsstufen für die Erntejahre 1997 - 1999 des Düngungsversuchs (Q). Die Buchstaben a, b und c kennzeichnen die homogenen Gruppen der NIRS-Schätzwerte (Tukey-Test)	51
<b>Tab. 3-12b</b>	Übersicht der varianzanalytischen Differenzierung des Sortenversuchs.	51
<b>Tab. 7-1a-c</b>	Blockanlage des Düngungsversuchs <b>a)</b> 1997 ( <i>Granola</i> ), <b>b)</b> 1998 und <b>c)</b> 1999	76
<b>Tab. 7-1d-f</b>	Blockanlage des Sortenversuchs <b>d)</b> 1997, <b>e)</b> 1998 und <b>f)</b> 1999	77
<b>Tab. 7-2</b>	Einstellungen der Software-Parameter für GLOBAL und SELECT	78
<b>Tab. 7-3</b>	Einstellungen der Software-Parameter für LOCAL	78
<b>Tab. 7-4</b>	Einstellungen der Software-Parameter für NIRS-Messungen	79
<b>Tab. 7-5</b>	Datensätze für die Untersuchung der Vorhersageleistungen und für den Vergleich der Kalibrationsmodelle (Q4-9/S6-9, <i>Agria</i> , <i>Grandifolia</i> , <i>Granola</i> , <i>Nicola</i> , <i>Provento</i> )	79
<b>Tab. 7-6</b>	Kalibrations- ( $\kappa$ ) und Vorhersagedatensätze ( $\rho$ ) für „kalibrationsfremde,, Proben der Erntejahre 1996 - 1999	79
<b>Tab. 7-7</b>	Kalibrations- ( $\kappa$ ) und Vorhersagedatensätze ( $\rho$ ) für „kalibrationsfremde,, Proben der Sorten <i>Agria</i> , <i>Grandifolia</i> , <i>Nicola</i> und <i>Provento</i>	80
<b>Tab. 7-8a-h</b>	Voraussetzungen und Ergebnisse der Kalibration und der Vorhersage „kalibrationsfremder,, Proben der Erntejahre <b>a)</b> 1996, <b>b)</b> 1997, <b>c)</b> 1998 und <b>d)</b> 1999 und der Sorten <b>e)</b> <i>Agria</i> , <b>f)</b> <i>Grandifolia</i> , <b>g)</b> <i>Nicola</i> und <b>h)</b> <i>Provento</i>	81
<b>Tab. 7-9a-c</b>	Anzahl der signifikanten Unterschiede im paarweisen Vergleich und der prozentuale Anteile bezogen auf die untersuchten Inhaltsstoffe für <b>a)</b> die Validationen, <b>b)</b> die Vorhersagen der „kalibrationsfremden,, Erntejahre und <b>c)</b> die Vorhersagen der „kalibrationsfremden,, Sorten	89
<b>Tab. 7-10</b>	RMS-Werte der einzelnen NIRS-Messungen für die Proben der Vorernteuntersuchung 1999 4 - 12 Wochen vor der Ernte	89
<b>Tab. 7-11</b>	Voraussetzungen und Ergebnisse der NIRS-Methode (GLOBAL) für die Erntejahre 1994 - 1998 (QS4-8) zur Vorhersage der „kalibrationsfremden,, Kartoffelsorten <i>Tomensa</i> und <i>Saturna</i> aus der industriellen Wareneingangskontrolle	90
<b>Tab. 7-12</b>	Vergleich der NIRS-Vorhersagewerte und Referenzwerte für <i>Tomensa</i> und <i>Saturna</i> , NIRS-Untersuchung in der Wareneingangskontrolle eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes. Vorhergesagte Inhaltsstoffgehalte außerhalb der analytischen Fehlerstreuung ( $> \pm 2$ SEP) sind gekennzeichnet	90

## Abkürzungsverzeichnis

### Allgemein

$\alpha$	Irrtumswahrscheinlichkeit ( $\alpha=0,05$ )
ANOVA	Analysis of Variance
(G)CV	(Generalized) Cross Validation, (generalisierte) Kreuzvalidation
d	Anzahl der Absorptionswerte über die die 1. Ableitung gebildet wird (RR)
DS	Düngungsstufe
FM	Frischmasse
GH	Global-H-Wert
GLOBAL	MPLSR-Kalibration mit allen Proben (globale Kalibration)
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{RR}$	Kontroll- o. Glättungsparameter (RR)
H-Wert	Mahalanobis-Distanz
Hk	Hauptkomponente
LOCAL	Kalibration mit dem LOCAL-Algorithmus, Einzelprobenkalibration
m	Anzahl der Absorptionswerte über die gemittelt wird (RRS)
MAX	Maximum
MED	Median
MIN	Minimum
MPLS(R)	Modified Partial Least Squares (Regression)
MW	Mittelwert
$n_{sig}$	Anzahl der signifikanten Unterschiede des paarweisen Vergleiches nach DIXON
$n_{LHkex}$	maximale Anzahl der Hauptkomponenten, die für die Berechnung der LOCAL-Schätzfunktion wieder entfernt werden
$n_{LHkmax}$	maximale Anzahl der Hauptkomponenten, die für die Berechnung der LOCAL-Schätzfunktion verwendet werden
$n_{Lmax}$	maximale Anzahl der Kalibrationsproben für LOCAL
$n_{Hk}$	Anzahl der Hauptkomponenten, die für Kalibrationen verwendet werden
$n_K$	Anzahl der Kalibrationsproben (nach Entfernung von T- und H-Ausreißern)
$n_P$	Anzahl der Vorhersageproben
$n_T$	Anzahl der „T-Ausreißer“,
$n_V$	Anzahl der Validationsproben

NH	Neighbourhood-H-Wert
PCA	Principal Component Analysis (Hauptkomponentenanalyse)
PCR	Principal Component Regression
PLS(R)	Partial Least Squares (Regression)
$r_P$	Korrelationskoeffizient (Pearson)
$R_V$	Vergleichbarkeit
$r_W$	Wiederholbarkeit
RMS	Root Mean Squares (Wurzel der gemittelten Abweichungsquadrate)
RPD	Ratio of the standard deviation of the reference data for the validation samples and the SEP
$RPD_K$	Ratio of the standard deviation of the reference data for the calibration samples and the SECV
RR	Ridge Regression
RRI	Ridge Regression mit quadratisch erweiterter Inhaltsstoffmatrix
RRId	RRI mit Differentiation der Absorptionswerte (1. Ableitung)
RRIm	RRI mit Mittelwertbildung der Absorptionswerte
RRS	Ridge Regression mit (nicht-linear) erweiterter Spektrenmatrix
RRSd	RRS mit Differentiation der Absorptionswerte (1. Ableitung)
RRSm	RRS mit Mittelwertbildung der Absorptionswerte
RSQ	multiple Bestimmtheitsmaß
SD	Standardabweichung
SECV	Standard Error of Cross Validation
SELECT	Kalibration mit reduziertem Datensatz; Auswahl mittels NH
SEP	Standard Error of Prediction
$SEP_P$	SEP der Vorhersage(proben)
$SEP_{RRI}$	SEP-Wert der RRI-Nachkorrektur
$SEP_V$	SEP der Validation(sproben)
sig	signifikant
UT	Untersuchungstermin
V	prozentuale Veränderung der Vorhersageleistung durch RRI
Wo	Wochen

### Inhaltsstoffe

Fru	Fructose
Glc	Glucose
Pt	Rohprotein
rZ	$\Sigma$ reduzierende Zucker (Glc, Fru)

Sac	Saccharose
St	Stärke
Tm	Trockenmasse

#### Sorten

<i>Ag</i>	<i>Agria</i>
<i>Gf</i>	<i>Grandifolia</i>
<i>Gr</i>	<i>Granola</i>
<i>Ni</i>	<i>Nicola</i>
<i>Pr</i>	<i>Provento</i>
<i>Sa</i>	<i>Saturna</i>
<i>To</i>	<i>Tomensa</i>

#### Versuche

Q(Jahr)	Wiesengut-Düngungsversuch (Qualitätsversuch)
S(Jahr)	Sortenversuch
U(Jahr)	Vorernteuntersuchung
C	betriebliche Wareneingangskontrolle

#### Mathematische Entwicklung

$\alpha_s$	Skalierungsfaktor der Spektrenmatrix <b>S</b> (RR)
$\beta$	Regressionskoeffizienten der spektralen Daten
<b>E</b>	Einheitsmatrix
<b>f</b>	Vektor der Loading-Matrix <b>F</b> (RR)
<b>F</b>	Matrix der Gewichtungsfaktoren (Loadingwerte)
$n_{in}$	Anzahl der Inhaltsstoffe in der Inhaltsstoffmatrix <b>Y</b>
$n_{ini}$	Anzahl der für die Berechnung der Matrizenfunktion $f(\mathbf{Y}^*)$ verwendeten Inhaltsstoffe
$n_{ki}$	Anzahl der für die RRI-Berechnung genutzten Proben
$n_s$	Anzahl der gemessenen Absorptionenwerte je Spektrum (= 700)
$n_{smw}$	Anzahl der gemittelten Absorptionenwerte
$n_{SR}$	Anzahl der für die Regression genutzten Absorptionenwerte je Spektrum
$p$	ganzzahliger Polynomgrad der Spektrenmatrix <b>S</b> (RRS)
<b>R</b> *	Matrix der Residuen zwischen NIR-spektrometrisch geschätzten und referenzanalytisch bestimmten Inhaltsstoffkonzentrationen

<b>S</b>	Matrix der für die Regression verwendeten zentrierten Absorptionenwerte mit ihren Produkten (Grade p)
<b>S</b> *	Matrix der gemittelten Absorptionenwerte
<b>S</b> '	Spektrenmatrix; Matrix der gemessenen Absorptionenwerte
SIM	Simplex-Algorithmus
SVD	Single Value Decomposition (Singulärwert-Zerlegung)
<b>y</b>	Vektor der Inhaltsstoffmatrix <b>Y</b>
<b>Y</b>	Inhaltsstoffmatrix (Matrix der referenzanalytisch bestimmten Konzentration)
<b>Y</b> *	Matrix der mit der Kalibrationsgleichung aus RRS geschätzten Inhaltsstoffkonzentrationen

#### Schätzfunktionen

GBL	GLOBAL; Auswahl über Konzentration (Konz.).
GBL <sub>H</sub>	GLOBAL; Auswahl über GH-Wert
SCT <sub>NH-Limit</sub>	reduzierter Kalibrationsdatensatz (SELECT); Auswahl über NH-Limit
LOC	LOCAL; Auswahl über Konz
LOC <sub>H</sub>	LOCAL; Auswahl über GH-Wert
RS <sub>m</sub>	RRS <sub>m</sub> ; Auswahl über Konz.
RS <sub>mH</sub>	RRS <sub>m</sub> ; Auswahl über GH-Wert
RS <sub>d</sub>	RRS <sub>d</sub> ; Auswahl über Konz.
RS <sub>dH</sub>	RRS <sub>d</sub> ; Auswahl über GH-Wert
RI <sub>m</sub>	RRI <sub>m</sub> ; Auswahl über Konz.
RI <sub>mH</sub>	RRI <sub>m</sub> ; Auswahl über GH-Wert
RI <sub>d</sub>	RRI <sub>d</sub> ; Auswahl über Konz.
RI <sub>dH</sub>	RRI <sub>d</sub> ; Auswahl über GH-Wert

#### Datensätze

KAL	Kalibrationsdatensatz, Auswahl nach Inhaltsstoffkonzentration
KAL <sub>H</sub>	Kalibrationsdatensatz, Auswahl nach Global-H-Wert
VAL	Validationsdatensatz, Auswahl nach Inhaltsstoffkonzentration
VAL <sub>H</sub>	Validationsdatensatz, Auswahl nach Global-H-Wert

# 1 Einleitung

## 1.1 Grundlagen der Nahinfrarot-Spektrometrie

Das Messprinzip der Nahinfrarot-Spektrometrie (NIRS) beruht auf der Absorption von infrarotem Licht durch charakteristische Obertöne und Kombinationen unterschiedlicher Streck-, Biege- und Deformationsschwingungen von Dipol-Molekülen. Über einen Wellenlängenbereich von ca. 800 - 2500 nm wird in diffuser Reflexion oder in Transmission die Absorption des eingestrahnten monochromatischen Lichtes gemessen.

Grundlegend gilt die Beziehung von KUBELKA und MUNK (1931), die in zahlreichen Experimenten bestätigt werden konnte. Wird eine Probe gegen eine Standardsubstanz gemessen, die per Definition zu 100 % reflektiert, verhält sich die Konzentration  $c$  des untersuchten Inhaltsstoffs proportional zum dekadischen Logarithmus des Kehrwertes der Reflexion  $R$  (NORRIS, 1983):

$$c_{\text{Inhaltsstoff}} \sim \lg \frac{1}{R}$$

Bei der diffusen Reflexion wird im Gegensatz zur Transmission der Weg des Lichtes in der Probe zusätzlich in vielfältiger Weise beeinflusst (Streulicht, Beugung, Brechung, etc.) und ist insbesondere dann schwer zu beschreiben, wenn die Verteilung der absorbierenden Bestandteile sehr heterogen ist (Partikelgröße, Schüttdichte, Homogenität der Probe, etc.).

Im Vergleich zum mittleren Infrarot resultiert bei den im Nahinfrarot (NIR) gemessenen Signalen ein Intensitätsverlust, da die molaren Extinktionen der Oberton- und Kombinationschwingungen gering sind. Diese Voraussetzung ermöglicht es, Messungen unmittelbar am Probenmaterial ohne weitere Vorbereitung (z.B. Verdünnung) durchzuführen.

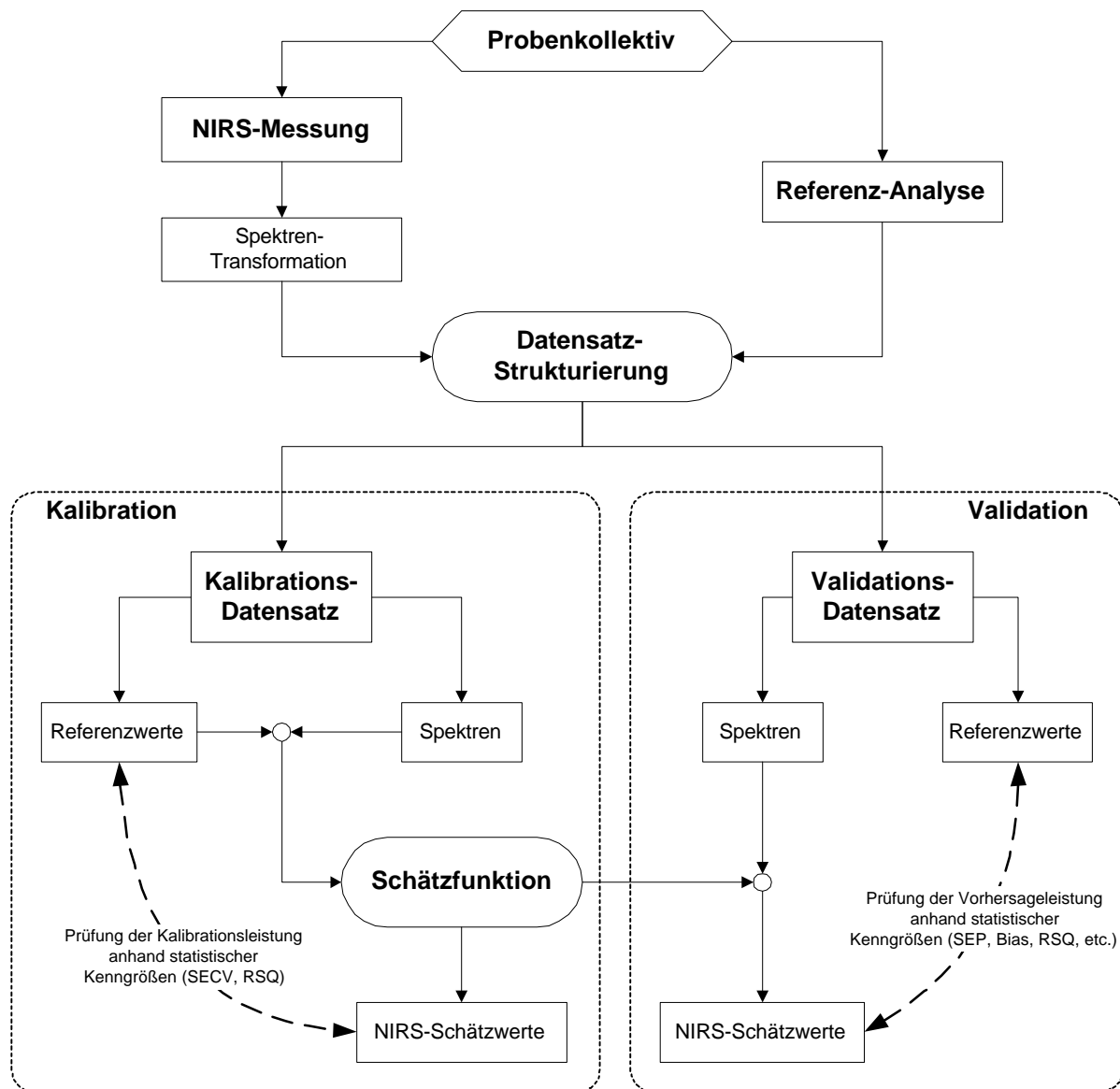
Lebensmittel stellen für die NIR-Spektrometrie sehr komplexe Stoffgemische dar (u.a. MURRAY, 1999), die insbesondere durch die Überlappung der charakteristischen Absorptionsbanden einzelner Inhaltsstoffgruppen (Protein, Wasser, etc.) eine Auswertung deutlich erschweren. So ist eine direkte Zuordnung von NIR-Absorptionsbanden zu bestimmten funktionellen Gruppen der Analyten kaum möglich.

Mit verschiedenen multivariaten Regressionsverfahren (u.a. Hauptkomponentenanalyse) werden aus modifizierten Absorptionswerten der unterschiedlichen Streck-, Biege- und Deformationsschwingungen qualitative oder quantitative Aussagen über die untersuchten Analyten erreicht. Dafür muss vorab eine Methodenentwicklung erfolgen.

Diese Entwicklung einer NIR-spektrometrischen Methode besteht aus zwei Teilen: Neben der praktischen Messung der NIR-Spektren und Referenzwerte eines größeren, repräsentativen Probenkollektives kommt der Kalibrationsentwicklung und -prüfung eine wichtige Bedeutung zu. Das Ablaufschema in Abbildung 1-1 beschreibt die einzelnen Schritte bis zur abschließenden Prüfung der Leistungsfähigkeit der Schätzfunktion (Validation).

Nach Messung der Spektren und Referenzwerte werden die spektralen Daten modifiziert und strukturiert, um Einflüsse, die nicht inhaltsstoffbedingt sind, zu reduzieren. Im Anschluss werden die Proben in einen Kalibrations- und einen Validationsdatensatz aufgeteilt, und die NIRS-Schätzfunktion wird als lineare Funktion berechnet. Abschließend wird die Leistungsfähigkeit der Vorhersage anhand charakteristischer Kenngrößen (Leistungsparameter) geprüft. Sind die

Ergebnisse der Validation zufriedenstellend und korrespondieren mit denen aus der Kalibration, können mit der Schätzfunktion unbekannte Proben mit einer soweit vorab ermittelten Methodensicherheit vorhergesagt werden.



**Abb. 1-1** Ablauf der NIRS-Methodenentwicklung mit Kalibration und Validation (nach URBAN, 1996 und TILLMANN, 1997)

In den durchgeführten Untersuchungen wird ein Teil der Schätzfunktionen für die Vorhersage der Kartoffelproben mit der Modified Partial Least Squares Regression (MPLSR) berechnet. Der Ablauf dieses Regressionsverfahrens ist u.a. von HARTMANN (1998), URBAN (1996), SHENK und WESTERHAUS (1993), TILLMANN (1996) detailliert beschrieben worden. Im Gegensatz zur Principal Component Regression (PCR, Hauptkomponenten Regression) gewichtet der PLS-Ansatz die spektralen Absorptionswerte über die Kovarianz zu einem (PLS1) oder mehreren (PLS2) Referenzparametern und berechnet damit inhaltsstoffspezifische Hauptkomponenten, die im weiteren Ablauf Grundlage der Regression sind. Der modifizierte PLS-Ansatz (MPLS) normiert zusätzlich nach jeder Bestimmung einer Hauptkomponente die Restvarian-

zen. Dieses führt zu einer verbesserten Beschreibung des Kalibrationsdatensatzes im Bezug zu den jeweiligen Inhaltsstoffkonzentrationen.

Die in dieser Arbeit verwendete Methode der Einzelprobenkalibration (LOCAL, Infracore International) baut auf dem Prinzip der „local calibration“ auf (SHENK und WESTERHAUS, 1993; SHENK ET AL. 1997). Bei der Anwendung von LOCAL wird aus einer sehr großen Spektrenbibliothek ein Kalibrationsdatensatz ausgewählt, der maßgeschneidert zur vorherzusagenden Probe passt. Dieser Ansatz für die Auswahl der Kalibrationsspektren („local calibration“) verbindet die Vorteile der „globalen“ Gesamtkalibration (Vielfalt der Probeneigenschaften, Robustheit, etc.) mit der Genauigkeit einer spezifischen (lokalen) Kalibration (z.B. Sorte, Erntejahr, Standort etc.). Das Verfahren kann auch für nicht-lineare Zusammenhänge in den Datensätzen angewandt werden.

NÆS ET AL. (1990) entwickelten mit diesen Vorstellungen eine Methode, die Kalibrationsproben aufgrund ihrer Mahalanobisdistanzen aus einer Spektrenbibliothek auswählt, und berechneten eine Gewichtung („Locally weighting regression“, LWR) für jede dieser auszusuchenden Proben in Abhängigkeit zu der Probe, die vorhergesagt werden soll. Die eigentliche Schätzfunktion wurde mittels PCR mit den ausgewählten und zugleich gewichteten Proben bestimmt. Die Autoren konnten zeigen, dass mittels LWR eine signifikante Verbesserung der SEP-Werte gegenüber einer globalen Kalibration (20 - 30 %) erreicht wird. Zum Beispiel konnten für Silageuntersuchungen (SINNAEVE ET AL., 1994) und Rohfaserbestimmungen (AASVEIT und MARUM, 1993) diese Verbesserungen der Vorhersageleistung belegt werden.

In verschiedenen Arbeiten wurde die Ridge Regression (RR) als Ergänzung oder Alternative zur PCR oder PLSR genutzt (HARTMANN, 1998; VIGNEAU ET AL. 1997; OTTO, 1997A; NÆS ET AL., 1986; FEARN, 1983). Der Vorteil der RR bei der Auswertung von NIR-Spektren liegt darin, dass bei multivariaten Datensätzen, in denen eine ausgeprägte Multikollinearität der unabhängigen Variablen herrscht, zufällige und systematische Fehler ausbalanciert werden können.

Kartoffelqualität kann in technologische (z.B. Verarbeitungseigenschaften), ernährungsphysiologische (z.B. Energie, essentielle Nährstoffe) und pflanzenbauliche (Ertrag, Krankheitsresistenz, etc.) Qualität unterteilt werden. Für die vorliegenden Untersuchungen wird Qualität anhand der Veränderung des Inhaltsstoffprofils für Trockenmasse, Stärke, Rohprotein, Glucose, Fructose und Saccharose definiert. So liegt insbesondere dann eine gute Qualität für Kartoffeln vor, wenn innerhalb der untersuchten Kollektive und Lagerregime nur geringe Änderungen der Inhaltsstoffkonzentrationen während der Lagerung messbar sind.

Für die Bestimmung möglicher messbarer Unterschiede zwischen Kartoffelproben (z.B. Düngungsstufen, Lagerregime, etc.) können die mit der NIRS vorhergesagten Inhaltsstoffkonzentrationen der Proben dazu genutzt werden, diese varianzanalytisch zu differenzieren (Analysis of Variance, ANOVA). Dabei spielt die Genauigkeit der einzelnen Vorhersagewerte eine wichtige Rolle, obwohl der Fehler der Schätzwerte nicht direkt als Ergebnissicherheit in der ANOVA berücksichtigt wird.

## **1.2 NIRS-Analysen wasserreicher pflanzlicher Lebensmittel (Literaturübersicht)**

In den vergangenen 15 Jahren sind zahlreiche Publikationen erschienen, die sehr unterschiedliche Anwendungen der NIRS für wasserreiche, pflanzliche Lebensmittel beschreiben (u.a.

IWAMOTO ET AL., 1995; KAYS, 1999). Beginnend mit der Untersuchung landwirtschaftlicher Produkte vor über 40 Jahren (u.a. innere Verfärbung von Kartoffeln, BIRTH, 1960) werden immer mehr NIRS-Methoden in allen Bereichen der Prozess- und Qualitätskontrolle lebensmittelverarbeitender Betriebe entwickelt. In Tabelle 1-1 sind exemplarisch mittels NIRS untersuchte Parameter für Kartoffeln und für andere wasserreiche pflanzliche Lebensmittel (Wassergehalt > 70 %) genannt:

**Tab. 1-1** NIRS-Untersuchungen verschiedener Parameter in wasserreichen, pflanzlichen Lebensmitteln; Die Markierung • kennzeichnet den jeweils untersuchten Inhaltsstoff bzw. Parameter

[illegible]



**Tab. 1-1** Fortsetzung

	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)	9)	10)	11)	12)	13)	14)	
Papaya			•												SLAUGHTER ET AL. (1999)
											•			24)	GREENSIL und NEWMAN (1999)
Pfirsich			•												KAWANO ET AL. (1992)
			•												KAWANO ET AL. (1995)
			•												PEIRIS ET AL. (1998A)
														21)	SINGH und DELWICHE (1994)
Pfirsich/Nektarine			•			•		•						25)	SLAUGHTER (1995)
Champignon	•														ROY ET AL. (1993)
													•	26)	ROY ET AL. (1995)
Erbse (frisch)												•	•	27)	SCOTTER (1998)
Erbse (tiefgefroren)												•	•		KJØLSTADT ET AL. (1990)
Tomate			•												PEIRIS ET AL. (1998B)
			•						•		•				HONG und TSOU (1998)
Zuckermais		•											•	27)	SCOTTER (1998)
Zuckerrübe						•									MURAKAMI ET AL. (1994)
Zwiebel	•														BIRTH ET AL. (1985)
	•														DULL (1986)
1) Wasser		8) Sorbit								15) innere Verfärbungen				22) Äpfelsäure	
2) Trockenmasse		9) titrierbare Säure								16) spezifisches Gewicht				23) Citronensäure	
3) Lösliche Tm (°Brix)		10) Stärke								17) Rohprotein				24) „Reife“ (Farbindex)	
4) Glucose		11) Schalenfarbe								18) Kocheigenschaft				25) Chlorophyll A	
5) Fructose		12) Festigkeit (Textur)								19) Stickstoff				26) Kondenswasser	
6) Saccharose		13) sensorische Parameter								20) Cellulose				27) Alkoholunlösliche Tm	
7) Gesamtzucker		14) Sonstige Parameter								21) Beschädigungen					

In den meisten Methodenentwicklungen wird anhand von Inhaltsstoffen (Wasser, Glucose, Sorbit, etc.), von Summenparametern (lösliche Trockenmasse, Gesamtzucker, etc.) oder mit physikalisch-rheologischen Parametern (spez. Gewicht, Festigkeit, Textur, etc.) die innere Qualität oder der Reifezustand der untersuchten Produkte beschrieben. Daneben werden aber auch sensorische Parameter wie Verarbeitungsqualitäten oder Kocheigenschaften von Kartoffeln, Geschmack, Aussehen etc. mit Hilfe eines geschulten Panels direkt kalibriert (HAASE ET AL., 1999; SCOTTER, 1998; KJØLSTADT ET AL., 1990).

Zusätzlich werden immer mehr NIRS-Methoden für die on-line-Identifizierung von beschädigten Früchten (Druckstellen, Verfärbungen, Schnitte, Hohlherzigkeit, Fäule, etc.) entwickelt (CROWE und DELWICHE, 1996; SINGH und DELWICHE, 1994; UPCHURCH ET AL., 1994). Dabei wird mit Hilfe der NIR-Bildverarbeitungsanalyse („image“-Analyse) ein Teil der Proben, die den Qualitätsanforderungen nicht entsprechen, direkt auf dem Förderband automatisch aussortiert.

Nicht alle Methodenentwicklungen gehen von zerstörungsfreien Messungen aus. Häufig werden die zu untersuchenden Proben zuvor homogenisiert, in Scheiben geschnitten oder geschält, so dass direkt im oder am Fruchtfleisch die nachgefragten Parameter gemessen werden können. Werden Früchte mit einer dickeren Schale (Melone, Mandarine, etc.) direkt gemessen, können z.B. für Melonen nur geringere Methodenleistungen erreicht werden (DULL ET AL., 1989B),

während für Mandarinen keine wesentlichen Einschränkungen der Methodengüte hingenommen werden müssen (MIYAMOTO und KITANO, 1995).

### 1.3 Probleme und Ansätze für die Optimierung der Kartoffeluntersuchungen

Wie schon HARTMANN (1998), WEBER ET AL. (1996) und MACKERRON ET AL. (1995) zeigen konnten, gelingt es u.a. quantitativ die qualitätsrelevanten Kartoffelinhaltsstoffe (Trockenmasse, Stärke, Rohprotein, Glucose, Fructose und Saccharose) mit der NIRS mit gut definierter Sicherheit zu bestimmen. Die von HARTMANN (1998) entwickelte NIRS-Methode wurde u.a. dazu genutzt, mit den NIRS-Schätzwerten des Erntejahres 1996 (*Agria*, *Granola*, *Nicola*, *Provento*) Qualitätsunterschiede zwischen verschiedenen Lagerungszeiträumen für Trockenmasse und reduzierende Zucker varianzanalytisch (ANOVA) zu differenzieren ( $\alpha = 0,05$ ). Für einen Zeitraum über mehrere Jahre und Sorten hinweg liegen jedoch noch keine ausreichenden Daten vor.

Für eine sichere Differenzierung von Qualitäten ist es wesentlich, dass eine hohe Genauigkeit der Vorhersagewerte erreicht wird. Dabei stehen fast immer Robustheit und Präzision der Methode zueinander im Gegensatz. Deshalb ist es besonders wichtig, dass die erreichte Methodenleistung auch bei der Erweiterung der Kalibration mit neuen Proben erhalten bleibt oder sogar verbessert wird.

Unabhängig davon besitzen Kartoffeln eine große biologische Variabilität. Neben der Sorte beeinflussen Klima, Bodenbeschaffenheit, Art und Umfang der Düngung, Schädlings- und Krankheitsbefall, etc. die Qualitätseigenschaften der Kartoffelknollen (YOUNG ET AL., 1995; GUTHRIE ET AL., 1998). Kalibrationen über mehrere Erntejahre und Sorten hinweg spiegeln diese Einflüsse wider, wobei diese Auswirkungen auf die Vorhersageleistung bislang nicht ausreichend beschrieben sind (MIYAMOTO und KITANO, 1995; DARDENNE, 1996).

Die Variabilität der pflanzlichen Substrate und die Vielfalt der Proben werden durch die Auswertung mit dem MPLS-Algorithmus häufig nicht ausreichend beschrieben. Die MPLSR berechnet eine dem Kalibrationskollektiv sehr gut angepasste Schätzfunktion. Werden aber Proben vorhergesagt, die nicht im Kalibrationskollektiv berücksichtigt sind (neue, unbekannte Sorte, neue Ernte, etc.), bleiben die Ergebnisse der Vorhersage und auch der ANOVA bislang zweifelhaft. Positive Erfahrungen mit der Ridge Regression für die Auswertung von Minor-komponenten zeigen, dass Möglichkeiten zur Steigerung der Vorhersageleistung noch nicht ausgeschöpft sind (HARTMANN, 1998).

Bei Messungen in diffuser Reflektion sind teilweise nicht-lineare Einflüsse zu beobachten, die mit Hilfe einer linearen Kalibration nur unzureichend beschrieben werden (MILLER, 1993). Neben den verschiedenen Einflussfaktoren innerhalb der NIR-Spektrometer (Streulicht, Detektor-nichtlinearität, etc.) sind die Wechselwirkungen zwischen den untersuchten Inhaltsstoffmolekülen in Abhängigkeit zur Konzentration, Zusammensetzung der Matrix und den Messbedingungen zu berücksichtigen (BLANCO ET AL., 1999). Diese Faktoren verursachen Verschiebungen oder Veränderungen der Breite oder der Intensität der Absorptionsbanden. Im allgemeinen sind diese nicht-linearen Einflüsse schwierig zu entdecken und nur mit einem hohen mathematischen Aufwand entsprechend zu charakterisieren (CENTNER ET AL., 1998; SEKULIC ET AL., 1993).

Bisher sind keine Untersuchungen bekannt, bei denen an wasserreichen, pflanzlichen Lebensmitteln diese (nicht-linearen) Einflüsse der NIRS-Messung untersucht worden sind.

## **1.4 Ziele und Aufgaben**

Wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Methodenentwicklung der NIR-spektrometrischen Untersuchung von Kartoffeln fortzuführen und Voraussetzungen zu schaffen, die die erreichte Qualitätsunterscheidung verschiedener Kartoffelkollektive weiter optimieren. Für die systematische Erweiterung einer bestehenden Kalibration soll geprüft werden, wie die Auswahl der Kalibrationsproben erfolgen soll und gleichzeitig der hohe Laboraufwand der nass-chemischen Referenzanalyse nachhaltig reduziert werden kann.

Erneut soll geprüft werden, ob und in welcher Art und Weise mit einer Erweiterung des untersuchten Kollektives die Methodenleistung verbessert werden kann und inwieweit bekannte Kalibrationsverfahren genutzt werden können. Die dabei erhaltenen Differenzierungen sollen unter Berücksichtigung von Ergebnissen der kooperierenden Arbeitskreise der DFG-Forscherguppe dazu dienen, für eine geeignete Anbauvariante oder Sortenwahl Empfehlungen auszusprechen, die für die Rahmenbedingungen des Organischen Landbaues gelten.

Es soll untersucht werden, wie und in welchem Ausmaß insbesondere unterschiedliche Erntejahre und Sorten Einfluss auf die Methodenleistung der NIRS-Analyse nehmen und wie dann eine Optimierung der Methoden erfolgen kann. Diese Fragestellung besitzt eine grundsätzliche Bedeutung für viele andere wasserreiche pflanzliche Lebensmittel, deren Qualität mittels NIRS beurteilt werden soll.

Des weiteren soll untersucht werden, inwieweit die vorliegenden Kartoffelproben für die Vorhersage von Proben, die nicht die gleichen Eigenschaften wie die Kalibrationsproben besitzen, genutzt werden können. So soll mit unterschiedlichen mathematischen Erweiterungen der Matrizen für die spektralen und referenzanalytischen Daten geprüft werden, ob evtl. vorhandene nicht-lineare Verhältnisse in der Auswertung berücksichtigt werden können.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Probenmaterial

#### 2.1.1 Proben der DFG-Forschergruppe OSIOL

Ein großer Teil der in der vorliegenden Arbeit genutzten und untersuchten Kartoffelproben wurde auf Feldern des Versuchsbetriebes Wiesengut des Institutes für Organischen Landbau der Universität Bonn in Hennef (Sieg) angebaut. Versuchsfaktoren für den Anbau waren eine differenzierte Stickstoffdüngung mit Rottemist, verschiedene Kartoffelsorten und z.T. die Anwendung biologisch-dynamischer Kompost- und Spritzpräparate unter den Bedingungen des Organischen Landbaus. Die einzelnen Versuchsbedingungen, das Düngesubstrat und die verwendeten biologisch-dynamischen Präparate werden von HARTMANN (1998), SCHULZ ET AL. (1995) und NEUHOFF (2000) detailliert beschrieben.

Die Versuche erfolgten als Spaltenanlage in der Anordnung des Lateinischen Quadrates, das eine hinreichende varianzanalytische Auswertung der Versuchsfaktoren erlaubt (OTTO, 1997B; NEUHOFF, 2000). Vor dem Setzen der Kartoffeln wurden auf den einzelnen Parzellen die entsprechenden Mengen Rottemist von Hand ausgebracht und sorgfältig untergepflügt. Der Stickstoffgehalt des Rottemistes wurde nach der Methode von Dumas bestimmt. Bei der Ernte wurden die Kartoffeln der Parzellenzentren (ohne Randreihen) mittels der „Wühlmausmaschine“ ausgegraben, von Hand aufgesammelt und in vorbereitete Säcke abgefüllt. Nach einer 10- bis 14-tägigen Ruhephase wurden nicht-handelsfähige Knollen (beschädigt, grüne Stellen, Unter- oder Übergrößen, etc.) von Hand aussortiert. Im Anschluss wurden aus der handelsfähigen Ware 80 - 90 Knollen zufällig entnommen und in Kunststoffkisten eingelagert.

Alle Proben wurden in einer Klimakammer auf dem Wiesengut bei 8 °C und 95 % Luftfeuchte gelagert und in bestimmten Zeitabständen NIR-spektrometrisch und referenzanalytisch untersucht (soweit für einzelne Versuche keine anderen Lagerbedingungen genannt sind).

Insgesamt wurden 3 verschiedene Erntejahre (1997 - 1999) ausgewertet, die in der Weise codiert sind, dass die Abkürzungen der Versuche in Verbindung mit der letzten Ziffer des jeweiligen Erntejahres verwendet werden:

Im Düngungsversuch Q erfolgte eine differenzierte Variation von 4 Düngungsstufen und z.T. mit der Anwendung von biologisch-dynamischen Kompost- oder Spritzpräparaten bei einer Sorte (1997). Im Sortenversuch S wurden 1997 - 1999 insgesamt 5 verschiedene Sorten mit jeweils 3 Düngungsstufen angebaut.

Die genannten Datensätze beinhalten NIR-spektrometrische und referenzanalytische Werte, die sowohl unmittelbar nach der Ernte als auch während den einzelnen Lagerkontrollen erfasst wurden. Werden verschiedene Datensätze zusammengefasst, so werden die Codierungen der Versuche und Erntejahre entsprechend kombiniert und durch einen Schrägstrich getrennt (z.B. Q4-8/S6-8 = Proben Düngungsversuch 1994 - 1998 und Sortenversuch 1996 - 1998).

##### 2.1.1.1 Versuchsjahre 1994 - 1996

Die Versuche der Erntejahre 1994 - 1996 sind bei HARTMANN (1998) ausführlich beschrieben. Die Tabelle 2-1 gibt eine Übersicht der wesentlichen Versuchsbedingungen und Proben:

**Tab. 2-1** Versuchsbedingungen und Umfang der untersuchten Kartoffelproben für die Erntejahre 1994 - 1996 vom Wiesengut; Q: Düngungsversuch, S: Sortenversuch, Gr: Granola, Ni: Nicola, Ag: Agria, Pr: Provento, Wo: Wochen

	1994	1995		1996	
	Q	Q	S	Q	S
Anzahl der beprobten Parzellen	16	16	6	48	48
Anzahl der Wiederholungen	2	2	2	4	4
Anzahl NIRS-Untersuchungen					
Lagertemperatur 8 °C	96	32	12	96	96
Lagertemperatur 12 °C				48	48
Anzahl Referenzuntersuchungen	96	32	12	8	144
Sorten	Gr	Gr	Gr/Ni	Gr	Ag/Gr/Ni/Pr
Düngungsstufen	0	0	0	0	0
(kg N/ha)	1	80	120	80	120
	2	160	160	160	240
	3	240	240	240	
biol.-dyn. Präparateanwendung	ja	ja	nein	ja	nein
Untersuchungsintervalle (Wo)	0/4/8/12/ 16/20	0/20	0/20	0/8/16	0/8/16

### 2.1.1.2 Versuchsjahre 1997 - 1999

Für die Untersuchung zur Erweiterung der Spanne der Inhaltsstoffkonzentration der reduzierenden Zucker (Versuch T) wurden 1997 zusätzlich 12 Proben des Sortenversuches bei 4 °C in einem Kühlschrank und bei 15 °C in einem Keller für 4 und 8 Wochen gelagert. Eine Kontrolle der Luftfeuchte erfolgte in beiden Fällen nicht (Tabelle 2-2).

**Tab. 2-2** Versuchsbedingungen und Umfang der untersuchten Kartoffelproben für die Erntejahre 1997 - 1999 vom Wiesengut; T: Versuch zur Erweiterung der Kalibrierungsspanne der reduzierenden Zucker (Abk. s. Tab. 2-1, Gf: *Grandifolia*)

	1997			1998		1999	
	Q	S	T	Q	S	Q	S
Anzahl der beprobten Parzellen	32	48	12	32	48	32	48
Anzahl der Wiederholungen	4	4	4	4	4	4	4
Anzahl NIRS-Untersuchungen							
Lagertemperatur 8 °C	96	144		109	186	74	137
Lagertemperatur 6 °C		96					
Lagertemperatur 4 °C			24				
Lagertemperatur 15 °C			24				
Anzahl Referenzuntersuchungen	12	99	48	13	32	10	41
Sorten	Gr	Ag/Gr/ Ni/Pr	Ag/Gr/ Ni/Pr	Ag/Gr	Ag/Gr/ Ni/Gf	Ag/Gr	Ag/Gr/ Ni/Gf
Düngungsstufe	0	0	0	0	0	0	0
(kg N/ha)	1	80	120	80	120	80	120
	2	160	240	160	240	160	240
	3	240		240		240	
biol.-dyn. Präparateanwendung	ja	nein	nein	nein	nein	nein	nein
Untersuchungsintervalle (Wo)	0/8/16	0/8/16	0/4/8	0/8/16	0/8/16	0/8/16	0/14

Im gleichen Jahr wurden ebenfalls Proben des Sortenversuches bei 6 °C und 95 % Luftfeuchte in der Klimakammer des Institutes für Landtechnik gelagert, um mögliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Lagertemperaturen NIR-spektrometrisch zu untersuchen.

### 2.1.2 Weitere Proben

Für eine Vorernteuntersuchung (U) wurden Kartoffelknollen von jeweils 2 Stauden 2 bis 10 Wochen vor der Ernte 1998 und 1999 ausgegraben und am gleichen Tag wie in 2.2 beschrieben untersucht. Ferner wurden im Rahmen einer Anwendungsstudie der bestehenden NIRS-Methode für die schnelle Routinemessung vor Ort im Jahr 1999 Proben aus der Wareneingangskontrolle eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes (C) gemessen. Die Codierung der Versuche und deren Datensätze erfolgt wie oben beschrieben (Tabelle 2-3).

**Tab. 2-3** Umfang der Kartoffelproben für 1997 - 1999, die zusätzlich untersucht wurden; U: Vorernteuntersuchung, C: betriebliche Wareneingangskontrolle; To: *Tomensa*, Sa: *Saturna*

	1998	1999		
	U	U	C	
Anzahl NIRS-Untersuchungen	6	8	14	
Anzahl Referenzuntersuchungen		8	14	
Sorten	<i>Gr/Ag/Ni</i>	<i>Gr</i>	<i>To/Sa</i>	

## 2.2 Kartoffeluntersuchungen

### 2.2.1 Probenauswahl

Aus den Lagerkisten in den Klimakammern werden 15 - 20 Knollen je Probe entnommen, zum Transport in Säcken abgefüllt und innerhalb 24 Stunden untersucht.

### 2.2.2 Herstellung des Messsubstrates

Wie bei HARTMANN (1998) beschrieben, werden die Knollen gewaschen, dünn geschält und entlang des zentralen Markparenchyms geviertelt. Jeweils zwei sich diagonal gegenüberliegende Viertel pro Knolle werden im Mixer (Blixer coupé 3, Fa. Robot) 1 min lang auf Stufe 2 zerkleinert und anschließend in 5 Küvetten blasenfrei eingefüllt. Das so hergestellte Homogenat (ca. 1,0 - 1,2 kg) bleibt bis 15 min ohne messbare Sedimentation stabil und ermöglicht eine zuverlässige NIRS-Messung unter den genannten Bedingungen.

### 2.2.3 NIR-spektrometrische Messung

#### 2.2.3.1 Messgerät, Software und deren Parametereinstellungen

NIR-Spektrometer	NIRSystem 5000, Fa. FOSS Analytical, Küvetten (Small ring cups)
Software	NIRS 3 Vers. 4.01 (Fa. Infracore International) WINISI 2 Vers. 1.04 (Fa. Infracore International) Softwareeinstellungen s. Tab. 7-2 bis 7-4 (Anhang)
Thermometer	digital mit Einstichmessfühler Typ 647, Fa. Knick

### 2.2.3.2 Durchführung der Messung

Die mit Homogenat befüllten Küvetten werden bei  $20 \pm 3$  °C unmittelbar nacheinander NIR-spektrometrisch in diffuser Reflektion in dem Wellenlängenbereich von 1100 - 2500 nm gemessen. Die Dauer der Messung beträgt für eine Probe (5 Küvetten) insgesamt ca. 5 min.

### 2.2.3.3 Mathematische Behandlung und Kontrolle der Spektren mittels RMS-Wert und Mahalanobisdistanz (Global-H-Wert)

Für die einzelnen Spektren wird die 1. Ableitung zwischen jeweils 4 Absorptionswerten berechnet und zusätzlich über ein Segment von 4 Datenpunkten geglättet (URBAN, 1996). Diese Form der mathematischen Behandlung der spektralen Daten (data treatment) wird als DT(1,4,4) abgekürzt.

Nach der NIRS-Messung wird die Wiederholbarkeit der 5 einzelnen Spektren jeder Probe mit Hilfe des „RMS-Wertes“ (Root Mean Squares) überprüft. Der RMS-Wert vergleicht die Ähnlichkeit der Spektren anhand der einzelnen Absorptionswerte je Wellenlänge. Liegen RMS-Werte für einzelne Spektren über einem Wert von 1500 (HARTMANN (1998)), werden diese Spektren als Ausreißer betrachtet und von der weiteren Auswertung ausgeschlossen. Die verbleibenden Einzelspektren jeder Probe werden zu einem Mittelwertspektrum zusammengefasst, das für alle weiteren Auswertungen genutzt wird.

Für die Prüfung auf spektrale Ausreißer innerhalb eines gesamten Datensatzes (Kalibrations- und Validationsdatensatz) wird die Mahalanobisdistanz (Global-H-Wert, GH) jeder Probe berechnet (Partial Least Squares Algorithmus PLS1, DT(1,4,4), 2 Durchgänge). Proben mit  $GH > 3$  werden als GH-Ausreißer aus den jeweiligen Datensätzen entfernt (SHENK und WESTERHAUS, 1991A; SHENK und WESTERHAUS, 1991B).

## 2.2.4 Referenzanalytik

### 2.2.4.1 Übersicht der Untersuchungsverfahren

Die folgenden Inhaltsstoffe wurden referenzanalytisch mit den angegebenen, geringfügig modifizierten Verfahren untersucht (Tabelle 2-4). Die genauen Versuchsdurchführungen können bei HARTMANN (1998) entnommen werden. Zusätzlich werden die im weiteren Text verwendeten Abkürzungen der Inhaltsstoffe angegeben.

**Tab. 2-4** Übersicht der untersuchten Inhaltsstoffe und der verwendeten Bestimmungsmethoden (ASU: Amtliche Sammlung von Analyseverfahren, 1996)

Trockenmasse	Tm	ASU L 52.06-1	103 °C, 24 h
Stärke	St	ASU L 17.00-5	Polarimetrie
Rohprotein	Pt	ASU L 26.11.03-11	Kjeldahl
Glucose	Glc	BOEHRINGER (1996)	Enzymatik
Fructose	Fru	BOEHRINGER (1996)	Enzymatik
Saccharose	Sac	BOEHRINGER (1996)	Enzymatik
reduzierende Zucker	rZ		berechnet als Summe Glucose und Fructose

### 2.2.4.2 Zuverlässigkeit der Untersuchungsverfahren

Um Kontinuität innerhalb der mehrjährigen Kalibrationsentwicklung zu gewährleisten, wurden die Wiederholbarkeiten  $r_w$  aus den vorangegangenen Untersuchungen für die einzelnen referenzanalytischen Bestimmungen beibehalten (HARTMANN, 1998). In der Tabelle 2-5 sind die aus der Amtlichen Sammlung übernommenen Werte zusammengefasst:

**Tab. 2-5** Wiederholbarkeiten  $r_w$  für die einzelnen referenzanalytischen Bestimmungen (in g/100 g FM); ASU (1996)

Trockenmasse	0,50	ASU L 52.06-1
Stärke	0,75	ASU L 17.00-5
Rohprotein	0,032	ASU L 26.11.03-11
Glucose	0,04	ASU L 07.00-24
Fructose	0,04	ASU L 07.00-24
Saccharose	0,04	ASU L 07.00-24
reduzierende Zucker	0,08	Summe aus Glucose und Fructose

### 2.2.4.3 Auswahl der Proben zur referenzanalytischen Untersuchung

Für das Erntejahr 1997 erfolgte die Probenauswahl vor den Untersuchungsterminen, um die bis dahin bestehenden Lücken in den Verteilungen der einzelnen Inhaltsstoffgehalte (aus den Untersuchungen 1994 - 1996) auszugleichen.

In den Erntejahren 1998 und 1999 wurden nur diejenigen Proben ausgewählt, deren spektrale Eigenschaften die vorhandenen Kalibrationsproben sinnvoll mit neuen Informationen ergänzten. Diese Auswahl wurde nach den NIRS-Messungen jeder Probe anhand des Neighbourhood-H-Wertes (NH) vorgenommen.

Der NH wird als die Mahalanobisdistanz zwischen einer Probe und der ihr jeweils am nächsten stehenden Probe (des Kalibrationskollektives) innerhalb des mehrdimensionalen Faktorenraumes definiert und ist damit dem Global-H-Wert ähnlich. Im Gegensatz zum GH wird der NH nicht auf den Mittelpunkt des Faktorenraums bezogen, sondern auf den jeweiligen Spektrerpunkt. Proben mit einem kleinen NH (z.B. kleiner 0,6) besitzen sehr ähnliche spektrale Eigenschaften (SHENK und WESTERHAUS, 1991B; s.a. 2.4.4).

Proben mit einem  $NH > 0,6$  wurden zur Erweiterung der bestehenden Kalibration referenzanalytisch untersucht. Zusätzlich wurden unabhängige Validationsproben (ca. 20 %) aus den untersuchten Kollektiven mit  $NH < 0,6$  repräsentativ ausgewählt.

## 2.3 NIRS-Leistungsparameter und deren Bewertung

Die Leistungsfähigkeit der verschiedenen untersuchten Kalibrations- und Regressionsmodelle werden anhand charakteristischer statistischer Kenngrößen bestimmt. Dabei werden die nachstehend näher erläuterten Variablen verwendet.



## 2.3.1 Leistungsparameter zur Kontrolle der Spektren und referenzanalytischen Werte

### 2.3.1.1 Root Mean Squares (RMS)

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_I} (s_{a,i} - s_{M,i})^2}{n_I}}$$

Der RMS berechnet die Differenz zwischen dem Mittelwertspektrum (M) und den einzelnen Spektren (a) einer Probe und beschreibt damit die Wiederholbarkeit mehrerer spektraler Messungen einer Probe. Auf diese Weise ist es möglich, fehlerhafte Messungen oder große Abweichungen zu erkennen.

$n_\lambda$  = Anzahl der genutzten Wellenlängen

$s_{i,\lambda}$  = Absorptionswert i an der Wellenlänge  $\lambda$

### 2.3.1.2 T-Ausreißer ( $T_{\text{out}}$ )

$$T_{\text{out}} = \frac{y_{\text{REF}} - y_{\text{NIR}}}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{\text{REF}_i} - y_{\text{NIR}_i})^2}{n - n_{\text{Hk}} - 1}}}$$

Der  $T_{\text{out}}$  lässt erkennen, inwieweit der Referenzwert einer Probe zu der Regression des untersuchten Inhaltsstoffes passt. Liegt  $T_{\text{out}} > 3,0$ , so muss geprüft werden, inwieweit es sich um einen Ausreißerwert handelt. Für die hier beschriebenen Kartoffeluntersuchungen können Proben mit möglichen T-Ausreißern nicht erneut im Labor untersucht werden, da bis zum Abschluss der nasschemischen Analyse das Probengut sich irreversibel verändert. Daher werden in begründeten Fällen diese Proben aus den Kalibrationskollektiven entfernt.

$n_{\text{Hk}}$  = Anzahl der Hauptkomponenten (MPLSR)

$n$  = Anzahl der Proben bzw. Spektren

$y_{\text{REF}}$  = referenzanalytische Inhaltsstoffkonzentration

$y_{\text{NIR}}$  = NIR-spektrometrischer Schätzwert

## 2.3.2 Parameter zur Kontrolle der Vorhersageleistung der Kalibration

### 2.3.2.1 Standard Error of Cross Validation (SECV)

$$\text{SECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{\text{REF}_i} - y_{\text{NIR}_i})^2}{n - 1}}$$

Der SECV entspricht dem gemittelten Standardfehler der Kreuzvalidation und beurteilt die Genauigkeit (Präzision) einer Kalibration. Befinden sich keine spektralen oder referenzanalytischen Ausreißer oder doppelte Proben im Kalibrationsdatensatz, so ist der erreichte SECV mit entsprechenden SEP-Werten (s.u.) vergleichbar, die anhand unabhängiger Validationsdatensätze bestimmt werden.

### 2.3.2.2 Standard Error of Prediction (SEP)

$$\text{SEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{\text{REF}_i} - y_{\text{NIR}_i})^2}{n - 1}}$$

Der SEP dient allgemein der Beurteilung einer Vorhersage oder Validation. Der SEP beschreibt die Fehlerstreuung der Schätzwerte und ist mit der Standardabweichung vergleichbar (s.a. SECV). Liegt keine systematische Abweichung der Schätzwerte vor (Bias,

s.u.) ist der SEP die Grundlage für die Berechnung der Ergebnissicherheit, die mit  $\pm 2$  SEP (Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha = 0,05$ ) angegeben werden kann.

### 2.3.2.3 Systematische Abweichung vom Mittel (Bias)

$$\text{Bias} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_{\text{REF}_i} - y_{\text{NIR}_i})$$

Der Bias beschreibt die systematische Abweichung der NIR-S-Vorhersagewerte vom arithmetischen Mittel der Referenzwerte. Bei Schätzwerten mit einem signifikanten Bias kann versucht werden, durch eine Bias-Korrektur die Vorhersage zu verbessern. Dabei wird der Bias von den einzelnen Schätzwerten subtrahiert.

### 2.3.2.4 Standard Error of Prediction corrected for Bias (SEPC)

$$\text{SEPC} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{\text{REF}_i} - y_{\text{NIR}_i} - \text{Bias})^2}{n - 1}}$$

Der SEPC stellt den um den Bias korrigierten SEP dar. Für Vorhersagen, bei denen keine oder eine minimale systematische Abweichung auftritt, entspricht der SEPC weitestgehend dem SEP-Wert. Wird dagegen ein signifikanter Bias festgestellt, beschreibt der SEPC die eigentliche Streuung der Vorhersagewerte ohne deren systematische Verschiebung.

### 2.3.2.5 Bestimmtheitsmaß (RSQ)

$$\text{RSQ} = \frac{\sum_{i=1}^n \left( y_{\text{NIR}_i} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_{\text{REF}_i} \right)^2}{\sum_{i=1}^n \left( y_{\text{REF}_i} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_{\text{REF}_i} \right)^2}$$

Das Bestimmtheitsmaß der Regression (RSQ) gibt an, inwieweit die berechnete Schätzfunktion mit den Kalibrationsproben übereinstimmt.

### 2.3.2.6 Ratio of the standard deviation of the reference data for the validation samples ( $\text{SD}_v$ ) and the SEP (RPD)

$$\text{RPD} = \frac{\text{SD}_v}{\text{SEP}}$$

Der RPD beschreibt als Quotienten der Standardabweichung (SD) der Referenzwerte des Validationsdatensatzes und des SEP (WILLIAMS und SOBERING, 1996) die Leistungsfähigkeit unterschiedlicher Schätzfunktionen unabhängig von den zugrundeliegenden Messgrößen.

Je größer der RPD, desto geeigneter ist eine Kalibration für die Vorhersage der entsprechenden Proben. Tabelle 2-6 zeigt die Bewertung der Vorhersageleistung anhand des RPD in Anlehnung an WILLIAMS und SOBERING (1993) und WILLIAMS (1987):

**Tab. 2-6** Übersicht der Bewertungsstufen des RPD

RPD			Vorhersageleistung
0	-	2	nicht ausreichend
2	-	3	für eine Orientierung (Screening) teilweise geeignet
3	-	5	Zufriedenstellend
5	-	10	gut bis sehr gut
über	10		Exzellent

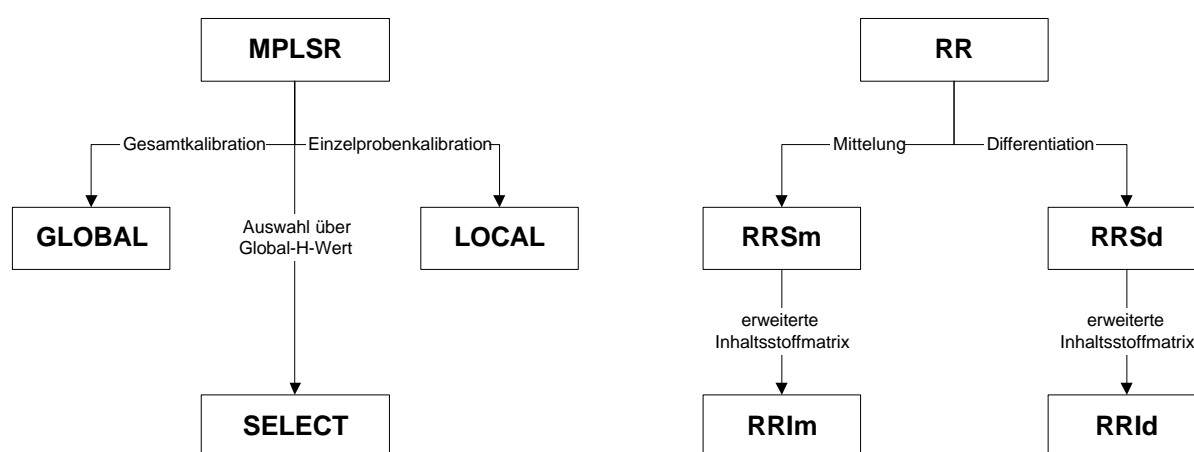
Die Standardabweichung der Referenzwerte spiegelt die Verteilung innerhalb des kalibrierten Messbereiches wider. Um eine zuverlässige Beurteilung mit Hilfe des RPD vornehmen zu können, ist eine ausreichende Anzahl der verwendeten Kalibrationsproben (abhängig von Inhaltsstoff, etc.) und die erfolgreiche Prüfung auf Normalverteilung der Kalibrationsproben notwendig. So kann es insbesondere bei relativ kleinen Datensätzen (weniger als 15 - 20 Proben) zu Fehlinterpretationen (bei hohen RPD-Werten) kommen.

$$RPD_K = \frac{SD_K}{SECV}$$

In ähnlicher Weise kann auch die Leistungsfähigkeit einer Schätzfunktion direkt aus der Standardabweichung der Kalibrationsproben ( $SD_K$ ) und dem SECV bestimmt werden, wenn z.B. keine Validation durchgeführt werden kann. Wesentlich dabei ist, dass der SECV sorgfältig berechnet wird (kein „over-fitting“, URBAN, 1996).

## 2.4 Beschreibung verschiedener Verfahren der Kalibrationsentwicklung

Abbildung 2-1 zeigt eine Übersicht der einzelnen Verfahren zur Kalibrationsentwicklung, die in den folgenden Untersuchungen beschrieben sind. Dabei sind die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Auswertungsmodellen schematisch dargestellt:



**Abb. 2-1** Übersicht der einzelnen Kalibrationsverfahren für die MPLSR-Regression (MPLSR) und die Ridge Regression (RR); Erläuterungen im Text

### 2.4.1 Kalibration mittels Modified Partial Least Squares Regression (MPLSR) unter Verwendung des gesamten Datensatzes (GLOBAL)

Bei einer „globalen“ Kalibration (GLOBAL) werden alle Kalibrationsproben zur Berechnung der Schätzfunktion verwendet, um möglichst viele, unterschiedliche Eigenschaften und Inhaltsstoffkonzentrationen zu nutzen. Damit wird die Robustheit der Vorhersage für die bestehenden und auch für neue Proben verbessert. Bei variantenreichen Kalibrationsdatensätzen und bei Proben, die eine große Varianz in ihren spektralen oder inhaltsstofflichen Eigenschaften besitzen, leidet darunter aber fast immer die Genauigkeit der Vorhersage. Für die Bestimmung der unterschiedlichen Kalibrationsleistungen wird ein Teil der Schätzfunktionen für die „globalen“ Kalibrationen mit der MPLSR berechnet (GLOBAL).

Die Einstellungen der Softwareprogramme NIRS 3 und WINISI 2, die für die globale Kalibrationsentwicklung verwendet wurden, sind in den Tabellen 7-2 bis 7-4 (Anhang) genannt.

## 2.4.2 Einzelprobenkalibration (LOCAL)

### 2.4.2.1 Grundlagen der LOCAL-Kalibration

Die Auswahl der Kalibrationsproben geschieht abweichend von den Angaben in 2.4.1 anhand gewichteter GH-Werte zwischen dem unbekannten Spektrum und allen Spektren in der Bibliothek. Die maximale Anzahl der Kalibrationsproben kann vom Anwender über ein Limit und über einen bestimmten GH-Wert vorgegeben werden, der mindestens erreicht werden muss.

Bei der Berechnung der Schätzfunktion mittels MPLSR wird die Anzahl der verwendeten Hauptkomponenten im Gegensatz zu GLOBAL nicht über die Kreuzvalidation (CV) bestimmt, da die CV zwar die „beste“ MPLS-Lösung innerhalb eines Kalibrationsdatensatzes identifiziert, aber keinerlei Informationen aus dem Spektrum der unbekannten Probe nutzen kann.

Statt dessen wird für jede Hauptkomponente ein gewichtetes Mittel der Vorhersagewerte berechnet. Diese Gewichtungen werden aus den Ergebnissen, wie gut das MPLS-Modell die Spektren der unbekannten Probe und die RMS-Werte der Regressionskoeffizienten für jede Hauptkomponente anpasst, nach der folgenden Formel ermittelt (SHENK ET AL., 1997):

$$\text{weight}_{1..n_{\text{HK}}} = \frac{1}{\text{RMSres}_{1..n_{\text{HK}}} \times \text{RMS}b_{1..n_{\text{HK}}}}$$

weight	Gewichtung der Vorhersagewerte
$n_{\text{HK}}$	Anzahl der MPLS-Hauptkomponenten
RMSres	RMS-Wert der Residuen der spektralen Daten
RMSb	RMS-Wert der Regressionskoeffizienten $\beta$ der spektralen Daten

Erweitert wird die Berechnung durch den teilweisen Ausschluss der ersten MPLS-Hauptkomponenten (1 - 8), da diese für gewöhnlich bei der Vorhersage unzureichende Ergebnisse liefern. Häufig repräsentieren gerade die ersten Hauptkomponenten Streulichteffekte und Partikelgröße der einzelnen Proben.

### 2.4.2.2 Optimierung der Vorhersage von Einzelproben mittels BATCH-Verfahren

Für die Berechnung einer geeigneten LOCAL-Schätzfunktion wird in dem Softwareprogramm ein sog. „BATCH“-Modul (Stapelverarbeitung) zur Verfügung gestellt, das einen automatischen Ablauf der unterschiedlichen Parametereinstellungen für die Kalibration erlaubt. Da bei jeder Probe und bei jedem Inhaltsstoff unterschiedliche Kombinationen der Parametereinstellungen zur „optimalen“ Vorhersage führen, müssen diese Einstellungen innerhalb bestimmter Grenzen, die vom Anwender vorgegeben werden, systematisch berechnet werden (vgl. Anhang, Tabelle 7-4). Die Ergebnisse der verschiedenen Kombinationen sowie die „optimale“ Parametereinstellung anhand des niedrigsten SEPC für die Vorhersage der jeweiligen Inhaltsstoffkonzentration werden in einer Protokolldatei gespeichert.

Die Parameter

- maximale Anzahl der Kalibrationsproben  $n_{\text{Lmax}}$ ,
- maximale Anzahl der Hauptkomponenten, die für die Berechnung der Schätzfunktion verwendet werden  $n_{\text{LHK}}$  und

- maximale Anzahl der Hauptkomponenten, die für die Berechnung der Schätzfunktion wie-  
der entfernt werden  $n_{LHkex}$

stellen neben der mathematischen Datenvorbehandlung DT(1,4,4) und der Auswahl der Kalibrationsproben mit Hilfe des GH die wichtigsten Größen dar, die einen Einfluss auf die LOCAL-Schätzfunktion besitzen. Für alle Untersuchungen werden die genannten Parameter wie folgt geprüft:

	Minimum	Maximum	Schrittweite
$n_{Lmax}$	60	200	5
$n_{LHk}$	10	26	1
$n_{Lhkek}$	1	9	1

Damit ergeben sich für jede LOCAL-Schätzfunktion mehr als 200 geprüfte Kombinationen.

### 2.4.3 Kalibration mittels Ridge Regression (RR) mit nicht-linear erweiterten Termen der Spektren- und Inhaltsstoffmatrix

In vorangegangenen Untersuchungen wurde ebenfalls die Ridge Regression (RR) zur Vorhersage von Kartoffelinhaltsstoffen genutzt (HARTMANN, 1998). Dabei konnten insbesondere für die Bestimmung der Konzentrationen der Minorkomponenten wie Saccharose und red. Zucker gegenüber der MPLSR geringere SEP-Werte erreicht werden.

Die einzelnen Softwaremodule zur Berechnung der Schätzfunktionen mittels Ridge Regression (RR) wurden in der Programmiersprache C++ von Prof. H.-P. Helfrich (Mathematisches Seminar der Landwirtschaftlichen Fakultät, Universität Bonn) entwickelt.

#### 2.4.3.1 Datenvorbehandlung der Spektrenmatrix

Zur eigentlichen Regression können nur spektrale Datenpunkte genutzt werden, die in geeigneter Weise vorbehandelt werden. Dabei ist eine Datenreduktion durch die gegebene Redundanz der einzelnen Absorptionswerte und die hohe Verarbeitungszeit der Daten notwendig. Gleichzeitig sollen Einflüssen, die nicht spektral bedingt sind oder die eigentliche Regression beeinträchtigen, soweit wie möglich eliminiert werden.

Die Modifikation der Spektrenmatrix  $\mathbf{S}'$  mit allen gemessenen Absorptionswerten  $n_s$  wird in der Weise vorgenommen, dass zunächst für jedes Spektrum  $j$  aus je  $n_{smw}$  aufeinanderfolgenden Absorptionswerten  $s'$  das arithmetische Mittel gebildet wird. Die so berechneten Absorptionswerte  $s^*$  werden anschließend zentriert und standardisiert, so dass für jede Wellenlänge  $i$  der Mittelwert aller Absorptionswerte gleich 0 und die Standardabweichung gleich 1 ist (HENRION und HENRION, 1995). Diese Transformation der Absorptionswerte eliminiert zwischen den einzelnen Spektren die Unterschiede, die nicht spektral begründet sind. Ohne diese Transformation kann in einzelnen Fällen die Lösung der RR nachteilig beeinflusst und Störungen bei der Berechnung der Regressionsgleichung verursacht werden.

Zusätzlich besteht die Möglichkeit die Derivativspektren (1. Ableitung) entsprechend auszuwerten, weil auf diese Weise wesentliche spektrale Information für die Auswertung genutzt werden kann. Damit ist auch ein unmittelbarer Vergleich zu den Leistungsparametern möglich, die mittels MPLS-Verfahren erreicht und mit den Derivativspektren ausgeführt werden.

Die Ableitung der Ursprungsspektren geschieht in der Weise, dass aus  $n_{smw}$  aufeinanderfolgenden Absorptionswerten (Datenpunkten) der Mittelwert gebildet und dieser Mittelwert einem

neuen, zentralen Datenpunkt zugewiesen wird. Die Steigung im zentralen Datenpunkt wird dann über die links und rechts des zentralen Datenpunktes liegenden Eckwerte des Intervalls berechnet (URBAN, 1996).

### 2.4.3.2 Berechnung der Schätzfunktion mit nicht-linearen Termen in der erweiterten Spektrenmatrix (RRS)

Für die Auswertung nach RRS werden die gemittelten (RRSm) oder die abgeleiteten (RRSd) Absorptionswerte aus der Datenvorbehandlung zusätzlich mit sich selbst gemäß des ganzzahligen Polynomgrades  $p$  (Voreinstellung  $p = 1$ ) multipliziert. Dieser Polynomgrad wird vom Benutzer festgelegt und sollte in der Regel einen Wert über 3 nicht annehmen, weil anderenfalls Willkür bei der Berechnung der Regressionsfunktion eintreten kann. Auf diese Weise wird die ursprüngliche Spektrenmatrix  $\mathbf{S}'$  um nicht-lineare Terme (quadratisch, kubisch, etc.) erweitert.

Die so gebildete Spektrenmatrix  $\mathbf{S}$  steht nun für die Berechnung der Regressionsgleichung zur Verfügung:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} s_{1,1}^1 & \cdots & s_{1,n_{SR}}^1 & \cdots & s_{1,1}^p & \cdots & s_{1,n_{SR}}^p & 1 \\ \vdots & & & & & & & \vdots \\ s_{n_k,1}^1 & \cdots & s_{n_k,n_{SR}}^1 & \cdots & s_{n_k,1}^p & \cdots & s_{n_k,n_{SR}}^p & 1 \end{pmatrix}$$

Diese Matrix wird dann in geeigneter Weise mit einem Faktor  $\alpha_s$  (0,1 - 0,0001) skaliert, wenn die gemittelten Absorptionswerte der Ursprungsspektren mit  $p > 1$  berechnet werden sollen. Das geschieht deshalb, weil sonst zu große Werte erreicht werden, die eine stabile Lösung des Gleichungssystems verhindern können.

Die allgemeine Lösung des Regressionsansatzes für  $\mathbf{S}$  erfolgt mit der RR, indem für den Spaltenvektor  $\mathbf{y}$  der Inhaltsstoffmatrix  $\mathbf{Y}$  zusammen mit der Einheitsmatrix  $\mathbf{E}$  die Gleichung

$$(\mathbf{S}^T \mathbf{S} + \mathbf{I}_{RR} \mathbf{E}) \mathbf{f} = \mathbf{S}^T \mathbf{y}$$

mit einem „Kontrollparameter“  $\lambda_{RR}$  über die Singulärwert-Zerlegung (SVD, single value decomposition) gelöst wird. Dabei wird der Kontrollparameter  $\lambda_{RR}$  mit der Generalized Cross Validation (GCV) so berechnet, dass für die Proben der Kreuzvalidation minimale Residuen vorhergesagt werden. Der Kontrollparameter steuert die Euklidische Norm des Vektors der Regressionskoeffizienten  $\mathbf{f}$  (d.h. Größe des Vektors, entspricht der Varianz), verhindert so überhöhte Werte für die Regressionskoeffizienten und stabilisiert damit die Lösung der Regressionsberechnung. Auf diese Weise werden Kalibrationsgleichungen für die einzelnen Inhaltsstoffe erreicht.

Die SVD ist eine bewährte und häufig eingesetzte Methode, lineare Regressionsprobleme nach der Fehlerquadratmethode zu lösen und stabile Regressionsgleichungen zu berechnen. Dabei wird eine Matrix (hier die abgeleitete Spektrenmatrix  $\mathbf{S}$ ) in zwei orthonormale Matrizen  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  und eine Diagonalmatrix  $\mathbf{W}$  der Singulärwerte nach der Gleichung

$$\mathbf{S} = \mathbf{A} \mathbf{W} \mathbf{B}^T$$

zerlegt. Die Spaltenvektoren von  $\mathbf{A}$  entsprechen den Faktorenwerten (scores) der Hauptkomponentenanalyse und sind auf die Länge 1 normiert, die Matrix  $\mathbf{B}^T$  kommt den Ladungswerten der Hauptkomponentenanalyse gleich (OTTO, 1997B).

Die GCV ist ein modifizierter Ansatz der Kreuzvalidation und berechnet die Lösung der einzelnen Validationsschritte über eine allgemeine Funktion in einem Schritt, so dass das Ergebnis der Kreuzvalidation schneller erreicht wird (GOLUB ET AL., 1979).

Bei der verwendeten Programmversion werden fehlende Werte innerhalb der Inhaltsstoffmatrix erkannt und für die Berechnung berücksichtigt. Damit können auch diejenigen Proben in die Kalibrationsentwicklung einbezogen werden, bei denen einzelne Referenzwerte fehlen oder ausgeschlossen wurden, weil sie mit einer zu großen referenzanalytischen Unsicherheit behaftet sind.

Während der Kalibrationsentwicklung findet eine einfache Ausreißerkontrolle nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für jeden einzelnen Inhaltsstoff statt. Nach Elimination aller Werte mit einem t-Wert > 3,0 wird die Schätzfunktion für den betreffenden Inhaltsstoff neu berechnet.

#### 2.4.3.3 „Nachkorrektur“ der RRS-Schätzfunktion mit nicht-linearen Termen in der erweiterten Inhaltsstoffmatrix (RRI)

Die „Nachkorrektur“ RRI berechnet erneut auf der Grundlage der Kalibrationsgleichung aus RRS<sub>m</sub> (= RRI<sub>m</sub>) oder RRS<sub>d</sub> (= RRI<sub>d</sub>) mit den neu berechneten Produkten der Referenzwerte-Matrix (nicht-lineare Terme) eine neue Kalibrationsgleichung. Durch die Berücksichtigung von Produkten der Inhaltsstoffe in der Referenzwerte-Matrix werden auch eventuelle, nicht-lineare Abhängigkeiten und Kovarianzen zwischen den einzelnen Inhaltsstoffen (Trockenmasse und Stärke, Glucose und Fructose, etc.) bei der Lösung der Regressionsgleichungen besser berücksichtigt.

Die hier entscheidende Nachkorrektur geschieht über den allgemeinen Regressionsansatz:

$$\mathbf{Y} = f(\mathbf{Y}^*)\mathbf{H} + \mathbf{R}^*$$

wobei  $\mathbf{H}$  die Matrix der zu schätzenden Faktoren,  $n_{ki}$  die Anzahl der für die Berechnung genutzten Proben,  $n_{ini}$  die Anzahl der für die Berechnung der Matrizenfunktion  $f(\mathbf{Y}^*)$  verwendeten Inhaltsstoffe und  $\mathbf{R}^*$  die Matrix der Residuen zwischen geschätzten und referenzanalytisch bestimmten Werten darstellen.

Dabei beinhaltet  $\mathbf{Y}^*$  die Schätzwerte der Inhaltsstoffe des zuvor schon kalibrierten Datensatzes (RRS). Zusätzlich werden zu den einzelnen Schätzwerten der Inhaltsstoffe ( $y_{i,1}^*$  bis  $y_{i,n_{ini}}^*$ ) jeweils die einfachen Produkte dieser Schätzwerte (des für die RRS verwendeten Kalibrationsdatensatzes) berechnet und zur Funktion  $f(\mathbf{Y}^*)$  erweitert:

$$f(\mathbf{Y}^*) = \begin{pmatrix} 1 & y_{1,1}^* & \cdots & y_{1,n_{ini}}^* & y_{1,1}^* y_{1,1}^* & \cdots & y_{1,1}^* y_{1,n_{ini}}^* & y_{1,2}^* y_{1,2}^* & \cdots & y_{1,2}^* y_{1,n_{ini}}^* & \cdots & y_{1,n_{ini}}^* y_{1,n_{ini}}^* \\ \vdots & & & & & & & & & & & \vdots \\ 1 & y_{n_{ki},1}^* & \cdots & y_{n_{ki},n_{ini}}^* & y_{n_{ki},1}^* y_{n_{ki},1}^* & \cdots & y_{n_{ki},1}^* y_{n_{ki},n_{ini}}^* & y_{n_{ki},2}^* y_{n_{ki},2}^* & \cdots & y_{n_{ki},2}^* y_{n_{ki},n_{ini}}^* & \cdots & y_{n_{ki},n_{ini}}^* y_{n_{ki},n_{ini}}^* \end{pmatrix}$$

Dieser Regressionsansatz ist ebenfalls linear in den Koeffizienten und wird wieder mittels RR gelöst. Auf diese Weise erhält man wie für die RRS Kalibrationsgleichungen der einzelnen Inhaltsstoffe.

Die mögliche Verbesserung der Vorhersageleistung für RRI gegenüber RRS wird über den Vergleich der SEP-Werte für die Vorhersage des Kalibrationsdatensatzes mit RRS (SEP<sub>RRS</sub>)

und RRI ( $SEP_{RRI}$ ) geprüft und als Wert der Veränderung  $V$  der Vorhersageleistung in Prozent angegeben:

$$V = \frac{SEP_{RRS} - SEP_{RRI}}{SEP_{RRS}} \times 100$$

Der erhaltene  $V$ -Wert gibt in einfacher Weise das relative Verhältnis einer Verbesserung oder Verschlechterung der Vorhersage mit der quadratisch erweiterten Inhaltsstoffmatrix wieder. Werte größer als 20 % zeigen, dass mit RRI deutlich verbesserte Schätzwerte möglich sind.

#### **2.4.3.4 Optimierung der Parametereinstellungen für RRS und RRI mittels Simplex-Verfahren**

Bei der Bestimmung der Schätzfunktionen nach RRS/RRI stellt sich das Problem der optimalen Einstellungen der Parameter Polynomgrad (1 - 3), Anzahl der gemittelten Werte (4 - 20), Anzahl der Werte über denen die 1. Ableitung gebildet wird (4 - 20) und dem Skalierungsfaktor (0,0005 - 2). Diese optimalen Einstellungen für die Kalibrationen variieren von Datensatz zu Datensatz. Ziel ist es, mit möglichst wenigen Parametereinstellungen eine günstige Kombination für die Berechnung der gesuchten Schätzfunktion zu finden.

Dazu wurde als sequentielles Optimierungsverfahren der sogenannte Simplex-Algorithmus nach NELDER und MEAD genutzt (OTTO, 1997B). Bei diesem Verfahren werden die verschiedenen Parametereinstellungen gleichzeitig verändert im Gegensatz zur sogenannten One-factor-at-a-time-Strategie, bei der das Optimum durch die systematische Variation eines Parameters nach dem anderen gefunden wird.

Die Vorteile des Simplex-Algorithmus in der Praxis sind neben der Einfachheit, Schnelligkeit und guten Konvergenz, vor allem die Sicherheit, ein Minimum auch dann zu finden, wenn zwischen den einzelnen Parametern Wechselwirkungen bestehen.

Probleme bei der Anwendung des Simplex-Algorithmus ergeben sich beim Vorhandensein mehrerer lokaler (Sub-)Minima. Hier folgt das Verfahren immer dem nächstliegenden (lokalen) Minimum, so dass evtl. das globale Optimum nicht gefunden wird. Dieser Nachteil kann durch eine mehrfache Anwendung des Verfahrens mit unterschiedlichen Grenzen reduziert werden.

Grundsätzlich stellt ein Simplex ein geometrisches Gebilde aus den einzelnen Versuchsvektoren dar, deren Anzahl immer um eins höher ist als die Anzahl der Parameter. Für das Auffinden des Minimums wird beginnend mit einem gleichseitigen Startsimplex Schritt für Schritt die Einstellungen der Parameter in Abhängigkeit zur Zielgröße (hier SECV-Wert) verändert. Die neuen Einstellungen der einzelnen Parameter (neuer Versuchsvektor) findet man durch die Reflexion des schlechtesten Versuchsvektors, der wiederum durch die berechnete Zielgröße bestimmt ist. Dieser neue Simplex stellt wieder die Grundlage für die vorläufige Bewertung der einzelnen Versuchsvektoren dar. Diese Schritte werden solange wiederholt, bis das (lokale) Minimum erreicht ist und der Simplex zu rotieren beginnt (REH, 1992).

Der oben beschriebene Simplex-Algorithmus mit konstanter Schrittweite führt gerade dann zu Problemen, wenn die Schrittweite zu groß oder zu klein gewählt wird. Im ersten Fall wird das Optimum möglicherweise nicht erreicht, im zweiten Fall kann die Zahl der Iterationen sehr stark ansteigen. Aus diesem Grund wird für den hier eingesetzten Simplex-Algorithmus eine variable Schrittweite realisiert. Dabei wird die Reflexion des schlechtesten Versuchsvektor in Abhängigkeit zur Zielgröße so verändert, dass der Simplex bei einer positiven Entwicklung der



Zielgröße expandiert und bei einer negativen Entwicklung kontrahiert wird. Die Optimierung ist dann beendet, wenn die Zielgröße oder die Parametereinstellungen sich nicht mehr verändern.

Zwei Hinweise für den Einsatz des Simplex-Verfahrens für die Optimierung der Parametereinstellungen sind zu nennen:

Das Verfahren wird für jeden Inhaltsstoff einzeln durchgeführt. Damit sind pro Datensatz bis zu 7 unterschiedliche „optimale“ Schätzfunktionen zu bestimmen. Für jede Berechnung einer Schätzfunktion werden 10 - 20 Iterationen benötigt, so dass 70 - 140 Berechnungen je Datensatz erfolgen können. Will man den Nachteil der lokalen Sub-Minima reduzieren, vervielfacht sich die Anzahl der Berechnungen.

Zur Beurteilung des Optimums einer Schätzfunktion werden die SECV-Werte der RRS oder RRI herangezogen. Anhand dieser Werte müssen jedoch nicht die günstigsten Parametereinstellungen für die Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben gefunden werden, weil meistens zwischen den Kalibrations- und den vorherzusagenden, „fremden“ Proben kein direkter Zusammenhang besteht, der über die GCV optimiert werden kann.

#### 2.4.3.5 Untersuchungen zu den optimierten Parametereinstellungen des Kalibrationsmodells RRS mittels Simplex-Algorithmus

Für die Untersuchung der optimierten Parametereinstellungen werden die Parameter  $p$ ,  $m$ ,  $d$  und  $\alpha_s$  mit Hilfe des Simplex-Algorithmus für insgesamt 28 RRS-Schätzfunktionen solange optimiert, bis ein Minimum für den SECV der RRS-Schätzfunktionen erreicht wird.

##### *Mittelung $m$ und Differentiation $d$ der Spektrenmatrix*

Sowohl die Mittelung (RRSm) als auch die Differentiation der Absorptionswerte (RRSd) werden getrennt optimiert. In beiden Fällen wird über 6 bis 20 Absorptionswerte gemittelt oder differenziert. Die Tabelle 2-7 beschreibt die „optimale“ Anzahl der Absorptionswerte für die einzelnen Schätzfunktionen.

**Tab. 2-7** „Optimale“ Anzahl der gemittelten ( $m$ ) oder differenzierten ( $d$ ) Absorptionswerte der Spektrenmatrix **S** (Berechnung mittels Simplex-Algorithmus)

	Tm		Stärke		Protein		Glc		Fru		Sac		rZ	
	<b>m</b>	<b>d</b>	<b>m</b>	<b>d</b>	<b>m</b>	<b>d</b>	<b>m</b>	<b>d</b>	<b>m</b>	<b>d</b>	<b>m</b>	<b>d</b>	<b>m</b>	<b>d</b>
KAL	10	12	11	14	12	10	12	12	12	8	11	9	12	12
KAL <sub>H</sub>	8	9	8	13	12	8	12	12	8	8	8	9	12	12

Die „optimale“ Anzahl für  $m$  oder  $d$  liegt für fast alle Inhaltsstoffe zwischen 8 (25 %) und 12 Absorptionswerten (43 %). Nur für Stärke ist die Anzahl der differenzierten Absorptionswerte geringfügig höher (13 und 14). Bei Glucose und der Summe der reduzierenden Zucker sind keine Unterschiede zwischen Mittelung und Differentiation feststellbar. Für die untersuchten Kartoffelproben sind sowohl für die Anzahl der gemittelten als auch für die Anzahl der differenzierten (1. Ableitung) Absorptionswerte Werte zwischen 8 und 12 geeignet, gute Schätzfunktionen zu berechnen.

### Polynomgrad $p$

Für die Bestimmung der RRS-Schätzfunktionen werden die Polynomgrade  $p = 1$  bis  $p = 3$  untersucht. Tabelle 2-8 gibt eine Übersicht der Polynomgrade für die „optimalen“ RRS-Schätzfunktionen wieder.

**Tab. 2-8** Polynomgrade der „optimalen“ RRS-Kalibrationen; m: Mittelung der Absorptionswerte, d: Differentiation der Absorptionswerte (1. Ableitung)

	Tm		Stärke		Protein		Glc		Fru		Sac		rZ	
	m	d	m	d	m	d	m	d	m	d	m	d	m	d
KAL	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
KAL <sub>H</sub>	2	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Nur vier RRS-Schätzfunktionen (14 %,  $3 \times$  Trockenmasse,  $1 \times$  Rohprotein) erreichen mit der nicht-linearen Erweiterung der Spektrenmatrix ein Minimum des SECV. Für 3 RRSm-Schätzfunktionen ( $2 \times$  Trockenmasse,  $1 \times$  Rohprotein) werden mit der quadratischen Erweiterung der modifizierten Spektrenmatrix geringere SECV-Werte bestimmt, während nur eine RRSd-Schätzfunktion (Trockenmasse) als „optimal“ erkannt wird.

Berechnungen mit einem Polynomgrad  $p = 3$  (oder größer) führen zu deutlich verschlechterten Ergebnissen der Kreuzvalidation bzw. zum Abbruch der Regression und werden daher nicht weiter untersucht.

### Skalierungsfaktor $\alpha_s$

Die Grenzen des Skalierungsfaktors  $\alpha_s$  für die Optimierung der untersuchten RR-Schätzfunktionen wurden aufgrund von Vorversuchen zwischen 0,0005 und 2,000 festgesetzt. Die Ergebnisse für die Skalierungsfaktoren der optimierten Kalibrationsfunktionen werden in Tabelle 2-9 genannt.

**Tab. 2-9** Skalierungsfaktoren  $\alpha_s$  der optimierten RRS-Kalibrationen (Berechnung mittels Simplex-Algorithmus); m: Mittelung der Absorptionswerte, d: Differentiation der Absorptionswerte (1. Ableitung)

	Tm		Stärke		Protein		Glc		Fru		Sac		rZ	
	m	d	m	d	m	d	m	d	m	d	m	d	m	d
KAL	0,050	0,087	0,131	0,287	0,096	0,245	0,164	0,102	0,293	0,118	0,229	0,168	0,154	0,194
KAL <sub>H</sub>	0,094	0,050	0,050	0,100	0,028	0,010	0,001	0,104	0,302	0,158	0,185	0,124	0,149	0,191

Die berechneten Skalierungsfaktoren liegen zwischen  $\alpha_s = 0,001$  und  $\alpha_s = 0,302$  und sind auch für RRSm in Verbindung mit einer quadratischen Erweiterung der Spektrenmatrix ( $p = 2$ ) nicht wesentlich geringer als für die Berechnung von Schätzfunktionen, deren Spektrenmatrix nicht erweitert wurde.

### Empfohlenen Parametereinstellungen für die RR-Kalibration mittels Simplex-Optimierung

Die zahlreichen Prüfungen für die einzelnen RR-Kalibrationsparameter zeigen, dass für jeden Inhaltsstoff und Datensatz unterschiedliche Werte „optimal“ im Hinblick auf den SECV sind.

Damit können keine konkreten Vorgaben für die Einstellung der untersuchten Parameter getroffen werden, sondern es müssen für jede einzelne Kalibration innerhalb bestimmter Grenzen mittels Simplex-Algorithmus die idealen Kombinationen gefunden werden (Tabelle 2-10).

**Tab. 2-10** Empfehlungen für die oberen und unteren Grenzwerte der RRS-Kalibrationsparameter zur Optimierung der RRS mittels Simplex-Algorithmus (s. Text)

	<b>m</b>	<b>d</b>	<b>p</b>	<b>a<sub>s</sub></b>
<b>oberer Grenzwert</b>	8	8	1	0,001
<b>unterer Grenzwert</b>	14	14	2	0,500

Mit den angegebenen Grenzwerten für die Einstellung der Kalibrationsparameter können mit dem beschriebenen Simplex-Algorithmus für die RR sehr günstige und individuelle Parametereinstellungen in relativ kurzer Zeit sicher gefunden werden.

#### **2.4.4 Kalibration mittels MPLSR unter Verwendung eines spektral ausgewählten Datensatzes (SELECT)**

Im Gegensatz zu GLOBAL wird bei dem hier beschriebenen Verfahren nur ein repräsentativer Teil der gesamten Kalibrationsproben ausgewählt (SELECT) und für die Kalibration genutzt (SHENK und WESTERHAUS, 1993). Die für die Schätzfunktion benötigten Proben werden anhand ihrer sogenannten Neighbourhood-H-Werte (NH) aus allen Kalibrationsproben ausgewählt. Als Nachbar-Proben sind diejenigen Proben definiert, deren NH kleiner als das NH-Limit sind, das der Anwender für die Berechnung vorgibt.

Der SELECT-Algorithmus sucht zunächst aus allen vorhandenen Spektren die Probe mit den meisten Nachbar-Proben heraus und eliminiert diese Nachbar-Proben aus dem Kalibrationsdatensatz. Dann sucht der Algorithmus aus den verbliebenen Proben wieder die Probe mit den meisten Nachbarn heraus und entfernt auch diese Nachbar-Proben. Diese Eliminierung wird solange fortgesetzt, bis alle verbliebenen Proben keine Nachbar-Proben (innerhalb des gegebenen NH-Limits) mehr besitzen und die wesentlichen spektralen Informationen durch die soweit ausgesuchten Proben repräsentiert werden. Daraus wird eine MPLS-Schätzfunktion wie bei GLOBAL berechnet. Mit Hilfe dieses Verfahrens werden aus dem Kalibrationsdatensatz insbesondere die Proben entfernt, die für die Kalibration nicht notwendig sind.

## **2.5 Prüfungen zur Vorhersageleistung verschiedener Kalibrationsmodelle**

### **2.5.1 Umfang der verwendeten Datensätze**

Der Umfang der Datensätze, die für die verschiedenen Prüfungen der Vorhersageleistung und der Kalibrationsmodelle genutzt wurden, sind in Tabelle 7-5 (Anhang) genannt. Berücksichtigt werden dabei alle Proben der Versuche Q4-9 und S6-9.

### **2.5.2 Auswahl der Datensätze für die Validation bestehender Schätzfunktionen**

Nach der spektralen Vorprüfung der Daten (2.2.3.3) werden die Kalibrations- und Validationsdatensätze wie folgt ausgewählt (SHENK und WESTERHAUS, 1991A; SHENK und WESTERHAUS, 1991B):

1. Alle Proben der Erntejahre 1994 - 1997 werden aufsteigend entweder nach der Konzentration des jeweiligen Inhaltsstoffs oder nach dem GH-Wert sortiert.
2. Je nach Umfang der Grundgesamtheit wird jede 5. bis 7. Probe ausgewählt und für die Validation genutzt, wobei jeweils die beiden Proben mit dem höchsten bzw. niedrigsten Wert bei dieser Auswahl nicht berücksichtigt und in jedem Fall für die Kalibrationsentwicklung verwendet werden.
3. Die übrigen Proben werden zur Berechnung der Schätzfunktion herangezogen .
4. Die soweit ausgewählten Kalibrationsdatensätze werden mit den Proben 1998 - 1999 ergänzt, die während der NIRS-Messung zu den jeweiligen Untersuchungsterminen anhand des NH-Wertes ( $NH > 0,6$ ) als Kalibrationsproben bestimmt wurden (2.2.4.3).
5. Die Validationsdatensätze werden mit den Validationsproben 1998 - 1999 entsprechend erweitert.

Die erhaltenen Kalibrationsdatensätze werden mit KAL (Auswahl über Inhaltsstoffkonzentrationen) bzw. KAL<sub>H</sub> (Auswahl über GH) bezeichnet. In gleicher Weise werden für die Validationsdatensätze zur Kontrollen der Kalibrationsleistung die Kurzbezeichnungen VAL und VAL<sub>H</sub> verwendet (Tabelle 2-11).

**Tab. 2-11** Kalibrationsdatensätze KAL und KAL<sub>H</sub> sowie Validationsdatensätze VAL und VAL<sub>H</sub> für die genannten Inhaltsstoffe (Angaben bezogen auf Frischmasse); n<sub>K</sub>: Anzahl der Kalibrationsproben, n<sub>V</sub>: Anzahl der Validationsproben

		Kalibration							Validation				
		n <sub>K</sub>	MW g/100 g	SD g/100 g	MIN g/100 g	MAX g/100 g			n <sub>V</sub>	MW g/100 g	SD g/100 g	MIN g/100 g	MAX g/100 g
<b>KAL</b>	Tm	398	20,71	2,66	15,63	29,48	<b>VAL</b>	Tm	65	20,62	2,59	15,87	27,48
	St	383	15,47	2,62	9,70	24,26		St	63	15,39	2,63	10,28	21,85
	Pt	364	1,73	0,28	1,15	2,60		Pt	60	1,73	0,29	1,16	2,34
	Glc	406	0,29	0,20	0,01	1,20		Glc	64	0,28	0,20	0,01	1,00
	Fru	404	0,21	0,14	0,01	0,76		Fru	67	0,21	0,14	0,01	0,67
	Sac	370	0,20	0,12	0,01	0,72		Sac	61	0,19	0,11	0,01	0,05
	rZ	403	0,49	0,33	0,02	1,76		rZ	63	0,48	0,34	0,02	1,71
<b>KAL<sub>H</sub></b>	Tm	399	20,73	2,68	15,63	29,48	<b>VAL<sub>H</sub></b>	Tm	61	20,72	2,58	17,19	27,05
	St	383	15,47	2,61	10,09	24,26		St	63	15,45	2,71	10,28	21,57
	Pt	364	1,73	0,29	1,15	2,43		Pt	60	1,72	0,26	1,18	2,35
	Glc	404	0,28	0,19	0,01	1,01		Glc	66	0,30	0,21	0,03	1,00
	Fru	404	0,21	0,14	0,01	0,75		Fru	67	0,20	0,13	0,01	0,60
	Sac	370	0,19	0,10	0,01	0,57		Sac	61	0,19	0,11	0,02	0,56
	rZ	403	0,49	0,33	0,02	1,76		rZ	66	0,46	0,28	0,02	1,34

Für die Schätzfunktionen der Modelle GLOBAL, LOCAL, RR und SELECT werden die in Tabelle 2-12 genannten Kurzbezeichnungen eingeführt.

Das Fließschema in Abb. 2-2 zeigt exemplarisch für Trockenmasse in welcher Weise die Kalibrations- und Validationsdatensätze ausgewählt wurden und inwieweit die genannten Kurzbezeichnungen der Schätzfunktionen zusammenhängen.

**Tab. 2-12** Kurzbezeichnungen der Schätzfunktionen für die angegebenen Regressionsmodelle getrennt nach Auswahl der Kalibrationsproben über Inhaltsstoffkonzentration (KAL) oder GH-Wert (KAL<sub>H</sub>)

Kalibrationsmodelle	GLOBAL	LOCAL	RRSm	RRIm	RRSd	RRId	SELECT
Inhaltsstoffkonzentration	GBL	LOC	RSm	RIm	RSd	RId	--
Global-H-Wert	GBL <sub>H</sub>	LOC <sub>H</sub>	RSm <sub>H</sub>	RIm <sub>H</sub>	RSd <sub>H</sub>	RId <sub>H</sub>	SCT <sub>03</sub> , SCT <sub>06</sub> , SCT <sub>09</sub>

### 2.5.3 Auswahl der Datensätze für die Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben

Um die Vergleichbarkeit der Vorhersageleistung für die verschiedenen Regressionsmodelle MPLSR, LOCAL und RR (mit den 4 Varianten RRSm, RRSd, RRIm, RRId) zu gewährleisten, werden für jede Vorhersage eines Datensatzes für jeden Inhaltsstoff (sog. Teildatensatz) die gleichen NIR-Spektren der Kartoffelproben genutzt. 8 Vorhersagedatensätze mit jeweils 7 Inhaltsstoffen bilden so insgesamt 56 Teildatensätze, die mit den o.g. Regressionsmodellen untersucht werden.

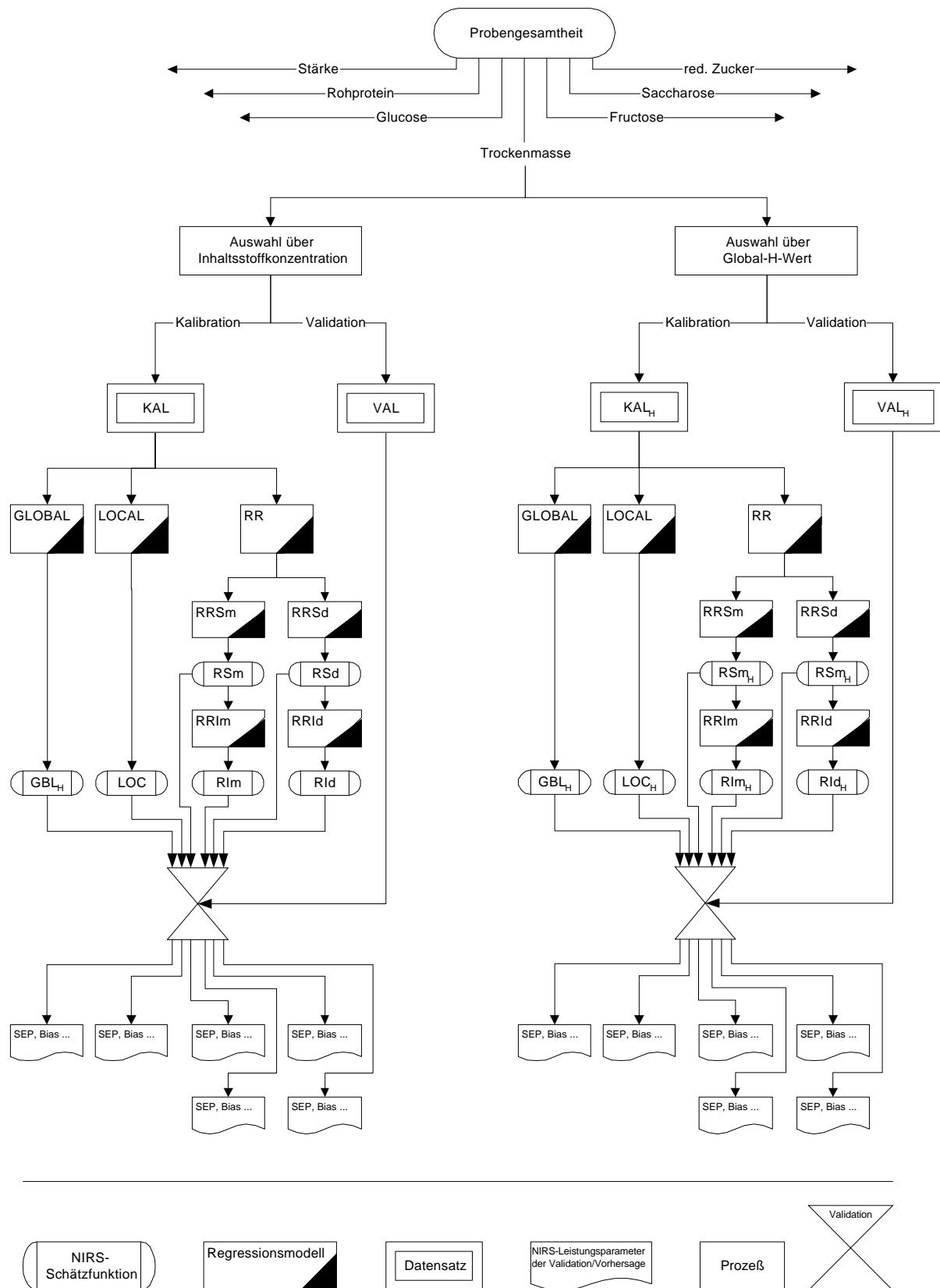
Die Tabelle 2-13 zeigt die Zusammensetzung der Kalibrations- und Vorhersagedatensätze für die untersuchten Kartoffelproben und gibt gleichzeitig die Kurzbezeichnung der einzelnen Datensätze an. Diese Kurzbezeichnungen werden für die Vorhersagedatensätze mit einem P im Index und für die Kalibrationsdatensätze mit einem K gekennzeichnet. Die Erntejahre 1994 und 1995 werden nicht genutzt, da in diesen Jahren ausschließlich *Granola* untersucht wurde.

**Tab. 2-13** Zusammensetzung und Kurzbezeichnung (Bez) der einzelnen Kalibrations- (K) und Vorhersagedatensätze (P). Die Markierung • kennzeichnet die Erntejahre und Sorten, die für die Bildung der jeweiligen Datensätze genutzt werden

	Kalibrationsdatensätze												Vorhersagedatensätze													
	Bez	4	5	6	7	8	9	Ag	Gf	Gr	Ni	Pr	Bez	4	5	6	7	8	9	Ag	Gf	Gr	Ni	Pr		
1996	96 <sub>K</sub>	•	•			•	•	•		•	•	•	•	•	96 <sub>P</sub>			•				•		•	•	•
1997	97 <sub>K</sub>	•	•	•			•	•		•	•	•	•	•	97 <sub>P</sub>				•				•	•	•	•
1998	98 <sub>K</sub>	•	•	•	•			•		•	•	•	•	•	98 <sub>P</sub>					•		•	•	•		
1999	99 <sub>K</sub>	•	•	•	•	•			•	•	•	•	•	•	99 <sub>P</sub>						•		•	•	•	
Agria	Ag <sub>K</sub>	•	•	•	•	•	•			•	•	•	•	•	Ag <sub>P</sub>			•	•	•	•	•				
Grandifolia	Gf <sub>K</sub>	•	•	•	•	•	•	•		•			•	•	Gf <sub>P</sub>					•	•		•			
Nicola	Ni <sub>K</sub>	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•		Ni <sub>P</sub>		•	•	•	•				•		
Provento	Pr <sub>K</sub>	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	Pr <sub>P</sub>		•	•							•	

Abweichend von 2.5.2 wird bei der Berechnung der Schätzfunktionen für die Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben auf eine externe Validierung der Schätzfunktionen anhand eines unabhängigen Datensatzes verzichtet. Das geschieht aus folgenden Gründen:

Zum einen werden aufgrund ähnlicher Untersuchungen (KEHRAUS, 1999; URBAN, 1996; HARTMANN, 1998) für die hier durchgeführte Auswahl der Kalibrationsproben und Kalibrationsentwicklung keine wesentlichen Unterschiede zwischen SECV und SEP der Validation für die jeweiligen Schätzfunktionen erwartet. Zum anderen ist die externe Validation ohne besonderen Nutzen für die Bewertung der Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben. Zusätzlich ist



**Abb. 2-2** Ablaufschema der Kalibrationsentwicklung einschließlich Validation mit Auswahl der Kalibrations- und Validationsdatensätze sowie Berechnung und Bezeichnung der einzelnen Schätzfunktionen; Abk. s. Text

die externe Validation jeder einzelnen Schätzfunktion mit erheblichem Aufwand verbunden (Probenauswahl, Vorhersage, Auswertung, etc.), während gleichzeitig in der Regel 50 - 70 meist notwendige Proben für die Berechnung der Schätzfunktion fehlen.

Da die Kalibrationsleistung für die Vorhersage der „kalibrationsfremden“ Proben ausschließlich über die Kreuzvalidation bewertet wird, müssen folgende Voraussetzungen besonders beachtet werden:

Der Kalibrationsdatensatz darf keine identischen (doppelten) Proben und keine Proben mit ungewöhnlich hohen oder niedrigen Inhaltsstoffkonzentrationen oder hohen Global-H-Werten enthalten. Alle Referenzwerte müssen mit Hilfe der Wiederholbarkeit geprüft sein und dürfen nur bei erfolgreicher Kontrolle für die Kalibration verwendet werden. Für die Berechnung der Schätzfunktion dürfen max. 2 Ausreißerdurchgänge durchgeführt werden. Diese Anforderungen werden mit der oben beschriebenen Kalibrationsentwicklung erfüllt (2.5.2).

#### **2.5.4 Ablauf der Prüfungen für den Vergleich der Kalibrationsmodelle**

Ob und inwieweit die geprüften Regressionsmodelle signifikant unterschiedliche NIRS-Schätzwerte vorhersagen, wird anhand der Differenzen zwischen Referenzwert und NIRS-Schätzwert (Residuen) für die jeweiligen Teildatensätze geprüft. Dabei wird die Vorhersage eines Teildatensatzes mit einem Modell als allgemein besser bewertet, wenn mit diesem Modell dem Betrag nach geringere Residuen gegenüber den übrigen Modellen berechnet werden.

Bei der Prüfung der Verteilung der Residuen für die Vorhersage der untersuchten Teildatensätze ist festzustellen, dass ohne Ausreißer (nach Prüfung) in vielen Fällen eine Normalverteilung der Residuen nicht gegeben ist. Aus diesem Grunde wird für die Auswertung ein paarweiser Vergleich der Regressionsmodelle mit dem Vorzeichentest von DIXON und MOOD (SACHS, 1999) durchgeführt. Vor der Anwendung des Vorzeichentestes werden die Residuen der einzelnen Regressionsmodelle um den Median der Residuen des jeweiligen Teildatensatzes korrigiert. Der Vorzeichentest selbst berechnet für jeden Teildatensatz die Differenzen zwischen den Beträgen der korrigierten Residuen. Anschließend wird die Anzahl der negativen und positiven Differenzen bestimmt und mittels der Binomialfunktion geprüft, inwieweit sich die beiden Werte signifikant voneinander unterscheiden ( $\alpha = 0,05$ ).

Die Entscheidung bei einem signifikanten Unterschied, welches der beiden Modelle die kleineren Residuenbeträge vorhersagt, gelingt über die Auswertung der Anzahl der positiven und negativen Differenzen. Werden die Differenzen der Residuenbeträge zwischen Modell 1 und Modell 2 gebildet, so werden z.B. für Modell 1 dann geringere Residuen berechnet, wenn signifikant mehr negative Differenzen auftreten. Werden dagegen signifikant mehr positive Differenzen festgestellt, so werden mit Modell 2 genauere Vorhersagen für die jeweiligen Datensätze erreicht. Über den Vorzeichentest und die Anzahl der positiven und negativen Differenzen wird die RR-Variante mit den niedrigsten Residuen bestimmt und für den Vergleich zwischen MPLSR, LOCAL und RR genutzt.

## 2.6 Untersuchungen zur Beziehung zwischen Global-H- bzw. Neighbourhood-H-Werten und den Residuenbeträgen der Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben

In verschiedene Untersuchungen (u.a. HARTMANN, 1998; SHENK und WESTERHAUS, 1993; SHENK und WESTERHAUS, 1991B) wurden hohe GH-Werte ( $> 4$ ) aus der Hauptkomponentenanalyse mit einer geringeren Vorhersagesicherheit der entsprechenden Proben (insbesondere kalibrationsfremde) in Verbindung gebracht. Der GH-Wert stellt ein Maß für die Entfernung einer Probe bzw. eines Spektrums zum Zentrum des gesamten Spektren-Datensatzes (im mehrfaktoriellen Raum) dar. Bei der Berechnung des GH-Wertes wird die standardisierte Euklidische Distanz der Faktorenwerte  $\mathbf{h}_s$  und dem Mittelwert aller Faktorenwerte  $\mathbf{hm}_s$  des gesamten Spektren-Datensatzes mit der Kovarianzmatrix  $\mathbf{K}$  so erweitert, dass im Gegensatz zum einfachen geometrischen Abstandsmaß die Richtung des Spektrenpunkte-Ellipsoids im mehrfaktoriellen Raum berücksichtigt wird (HENRION und HENRION, 1995; FLURY und RIEDWYL, 1983):

$$GH = \sqrt{(\mathbf{h}_s - \mathbf{hm}_s)^T \mathbf{K}^{-1} (\mathbf{h}_s - \mathbf{hm}_s)}$$

Dadurch werden Abstände von Spektrenpunkten, die nicht in Richtung der Hauptachse des Ellipsoids liegen, höher bewertet als Spektrenpunkte, die sich mit gleich großen Abständen in der unmittelbaren Nähe der Hauptachse befinden. Insbesondere für die Vorhersage von „kalibrationsfremden“ Proben ist ein solcher Zusammenhang von Bedeutung, da damit die Zuverlässigkeit der Schätzwerte unbekannter Proben anhand der GH-Werte besser beurteilt werden kann.

Neben den NIRS-Schätzwerten werden für alle Proben der genannten Validations- und Vorhersagedatensätze (jeweils 7 Inhaltsstoffe) die GH-Werte zum Zentrum des jeweiligen Kalibrationsdatensatzes und die NH-Werte zur nächstgelegenen Kalibrationsprobe im mehrfaktoriellen Raum bestimmt. Anschließend werden die Korrelationskoeffizienten  $r_p$  (nach PEARSON) zwischen den GH-Werten und den jeweiligen Residuenbeträgen für die verschiedenen Teildatensätze aller untersuchten Kalibrationsmodelle (MPLSR, LOCAL, RRS<sub>m</sub>, RRI<sub>m</sub>, RRS<sub>d</sub> und RRI<sub>d</sub>) berechnet. Anhand von Häufigkeitsverteilungen der Korrelationskoeffizienten wird dann beurteilt, inwieweit ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen den beiden Parametern hergestellt werden kann.

## 2.7 Vorernteuntersuchungen 1998 - 1999 und der Einsatz der NIRS-Methode für die Wareneingangskontrolle in einem kartoffelverarbeitenden Industriebetrieb

### 2.7.1 Vorernteuntersuchungen 1998 - 1999

Im Erntejahr 1998 wurden in Anlehnung an die Untersuchungen von HARTMANN (1998) 4 Wochen vor dem Absterben des Krautes Kartoffelknollen von jeweils 2 Stauden geerntet, wie oben beschrieben aufgearbeitet und NIR-spektrometrisch vermessen. Auf eine mobile Messung direkt in den Kulturen wurde verzichtet.

Diese Vorerntekontrollen wurden im Erntejahre 1999 wiederholt. Über einen Zeitraum von 4 - 12 Wochen vor der Ernte wurde im Abstand von sieben Tagen jeweils eine Probe geerntet



---

(*Granola*, Sortenversuch ohne Düngung), innerhalb 4 Stunden NIR-spektrometrisch vermessen und referenzanalytisch bestimmt. Dabei wurde unter anderem geprüft, zu welchem Zeitpunkt Spektren mit RMS-Werten kleiner 1500 sicher gemessen werden können.

### **2.7.2 Wareneingangskontrolle in einem kartoffelverarbeitenden Industriebetrieb**

Im Frühjahr 1999 wurde in Zusammenarbeit mit der Fa. Intersnack Knabbergebäck GmbH die bestehende NIRS-Methode für die Wareneingangskontrolle von Kartoffeln erprobt. Im Vorfeld war anhand von insgesamt 13 Proben (4 *Tomensa*, 9 *Saturna*) geprüft worden, mit welcher Vorhersagesicherheit die „sortenfremden“ Proben mit der bestehenden Kalibrationsgleichung bestimmt werden können.

Das NIR-Spektrometer wurde zusammen mit den Geräten zur Datenauswertung und Probenvorbereitung in den Räumen der Wareneingangskontrolle aufgebaut. Im Verlauf der Untersuchung wurden die Proben entsprechend der Labormethode aufgearbeitet und NIR-spektrometrisch vermessen.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Erreichte Vorhersageleistungen der geprüften Kalibrationsmodelle für die Kartoffelkollektive 1994 - 1999

##### 3.1.1 Einzelne Kalibrationsmodelle

In den folgenden 3 Abschnitten werden zunächst die Voraussetzungen und Ergebnisse der Validation für die Kalibrationsmodelle GLOBAL, LOCAL und RR beschrieben. Im Anschluss daran werden die erreichten Werte der charakteristischen Leistungsparameter und die Residuenbeträge der NIRS-Schätzwerte der einzelnen Kalibrationsmodelle untereinander verglichen und kritisch geprüft. Zu den Kurzbezeichnungen der Schätzfunktionen siehe Tabelle 2-12.

##### 3.1.1.1 GLOBAL

Die Voraussetzungen und die erreichte Vorhersageleistung der Schätzfunktionen der beiden GLOBAL-Kalibrationen werden in Tabelle 3-1 veranschaulicht:

**Tab. 3-1** Voraussetzungen und Ergebnisse der Methodenentwicklung für die geprüften Gesamtkalibrationen GLOBAL (1994 - 1999; *Agria, Grandifolia, Granola, Nicola, Provento*; Angaben bezogen auf FM);  $n_K$ : Anzahl der Kalibrationsproben,  $n_T$ : Anzahl der „T-Ausreißer“;  $n_{HK}$ : Anzahl der Hauptkomponenten (Tab. 2-12)

		Kalibration									Validation				
		n <sub>K</sub>	n <sub>T</sub>	n <sub>HK</sub>	MW	SD	MIN	MAX	SECV	RSQ	RPD	SEP	Bias	RSQ	RPD
					g/100 g	g/100 g	g/100 g	g/100 g	g/100 g	g/100 g	g/100 g	g/100 g	g/100 g	g/100 g	
GBL	Tm	395	2	14	20,71	2,66	15,63	29,48	0,39	0,99	6,8	0,35	-0,04	0,98	7,3
	St	371	8	10	15,47	2,62	9,99	24,26	0,74	0,94	3,6	0,67	0,09	0,94	3,9
	Pt	354	6	14	1,73	0,28	1,15	2,43	0,06	0,97	4,6	0,06	-0,01	0,96	4,7
	Glc	389	11	12	0,29	0,20	0,01	1,01	0,08	0,89	2,6	0,08	-0,01	0,86	2,6
	Fru	394	7	11	0,21	0,14	0,01	0,75	0,07	0,82	2,0	0,07	-0,01	0,73	1,9
	Sac	363	5	9	0,19	0,11	0,01	0,56	0,07	0,65	1,5	0,07	0,01	0,57	1,5
	rZ	389	10	13	0,49	0,33	0,02	1,76	0,13	0,90	2,6	0,16	-0,03	0,79	2,1
GBL <sub>H</sub>	Tm	381	4	12	20,56	2,54	15,63	27,48	0,39	0,98	6,6	0,38	0,06	0,98	6,8
	St	372	7	12	15,47	2,61	10,28	24,26	0,74	0,92	3,5	0,72	0,08	0,93	3,8
	Pt	355	5	15	1,73	0,29	1,15	2,43	0,06	0,95	4,6	0,07	0,01	0,94	3,9
	Glc	387	13	15	0,28	0,19	0,01	1,01	0,07	0,86	2,7	0,09	0,01	0,83	2,4
	Fru	392	9	12	0,21	0,14	0,01	0,75	0,07	0,77	2,1	0,08	-0,02	0,68	1,7
	Sac	359	9	12	0,19	0,10	0,01	0,53	0,06	0,62	1,6	0,07	-0,01	0,59	1,6
	rZ	396	3	13	0,49	0,33	0,02	1,76	0,16	0,77	2,1	0,13	0,02	0,81	2,2

Für die beiden untersuchten Validationsdatensätze werden annähernd identische SEP-, RSQ- und RPD-Werte für alle Kartoffelinhaltssstoffe bestimmt, was eine vergleichbare Leistung der beiden GLOBAL-Kalibrationen zeigt. Für die Vorhersage von Fructose- und Saccharosegehalten werden sehr geringe RPD-Werte ( $< 2$ ) ermittelt. Vorhersagen dieser Inhaltsstoffe sind damit nur unzureichend möglich. Dieses wird auch durch das reduzierte Bestimmtheitsmaß der Regression (gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen) unterstrichen. Die Schätzfunktionen zur Bestimmung der Gehalte für Glucose und die Summe der reduzierenden Zucker zeigen eine

geringfügig bessere Leistungsfähigkeit ( $RPD = 2,1 - 2,6$ ); an eine befriedigende Vorhersagegüte ( $RPD > 3$ ) reichen alle Validationsergebnisse der Zuckerbestimmungen noch nicht heran. Für die Hauptinhaltsstoffe wird dagegen eine gute bzw. zufriedenstellende Vorhersageleistung erreicht.

Die Abbildung 3-1 zeigt die erreichten SEP-Werte der beiden GLOBAL-Kalibrationen im Vergleich zu früher bestimmten Vorhersageleistungen einer Kalibration (Q4-5/S6) über drei Erntejahre (1994 - 1996) und vier Sorten (*Agria*, *Granola*, *Nicola*, *Provento*) hinweg (HARTMANN (1998)):



**Abb. 3-1** Vergleich der SEP-Werte der GLOBAL-Kalibrationen GBL, GBL<sub>H</sub> (1994 - 1996, *Agria*, *Granola*, *Nicola*, *Provento*) und der Gesamtkalibration Q4-5/S6 (HARTMANN, 1998)

Deutlich sind die höheren SEP-Werte für Stärke der beiden Kalibrationen GBL und GBL<sub>H</sub> erkennbar. Eine Ursache dafür ist die wesentlich erweiterte Anzahl der Kalibrationsproben mit der bekannten analytischen Unsicherheit der polarimetrischen Stärke-Bestimmung (2.2.4.2).

Für die übrigen Inhaltsstoffe werden sehr ähnliche SEP-Werte ermittelt, so dass mit den erweiterten Schätzfunktionen GBL und GBL<sub>H</sub> gegenüber früheren Auswertungen keine grundsätzlich schlechtere Vorhersageleistung festzustellen ist.

### 3.1.1.2 LOCAL

Die Tabelle 3-2 fasst die Voraussetzungen und die Ergebnisse der erreichten Methodenleistung für die Einzelprobenkalibration LOCAL zusammen. Dabei werden die optimalen Einstellungen der Kalibrationsparameter für die Schätzfunktionen LOC und LOC<sub>H</sub> über das BATCH-Modul (2.4.2.2) bestimmt. Die ermittelten Werte der „optimalen“ Anzahl genutzter Hauptkomponenten ( $n_{HK} = 5 - 18$ ) und der Anzahl ausgewählter Kalibrationsproben ( $n_{Lmax} = 70 - 130$ ) entsprechen den Erfahrungen aus anderen NIRS-Kalibrationen (u.a. Getreide, SHENK ET AL., 1997; SHENK und WESTERHAUS, 1993).

Wie für die GLOBAL-Prüfungen zeigen die Ergebnisse der LOCAL vernachlässigbare Bias-Werte und vergleichbar gute SEP-, RSQ- und RPD-Werte für die einzelnen Inhaltsstoffe (ausgenommen Stärke). Für die Stärkebestimmung mit der LOC-Schätzfunktion wird ein sehr niedriger SEP-Wert berechnet, der aber für die Vorhersage mit der LOC<sub>H</sub>-Schätzfunktion nicht bestätigt werden kann.

**Tab. 3-2** Voraussetzungen und Ergebnisse der Methodenentwicklungen für die Einzelprobenkalibration LOCAL;  $n_{Lmax}$ : maximale Anzahl der Kalibrationsproben

		$n_{Lmax}$	$n_{HK}$	SEP g/100 g	BIAS g/100 g	RSQ	RPD
<b>LOC</b>	<b>Tm</b>	90	9	0,37	-0,06	0,98	7,0
	<b>St</b>	125	10	0,59	0,00	0,96	4,5
	<b>Pt</b>	130	16	0,08	-0,01	0,93	3,8
	<b>Glc</b>	110	12	0,09	0,01	0,80	2,2
	<b>Fru</b>	120	16	0,07	0,00	0,75	2,0
	<b>Sac</b>	70	11	0,07	-0,01	0,61	1,6
	<b>rZ</b>	110	12	0,18	-0,02	0,74	1,9
<b>LOC<sub>H</sub></b>	<b>Tm</b>	70	5	0,35	0,01	0,98	7,5
	<b>St</b>	120	6	0,70	-0,02	0,93	3,9
	<b>Pt</b>	120	16	0,08	-0,01	0,91	3,2
	<b>Glc</b>	70	13	0,09	0,00	0,80	2,3
	<b>Fru</b>	80	15	0,07	-0,01	0,71	1,9
	<b>Sac</b>	100	6	0,07	-0,01	0,69	1,7
	<b>rZ</b>	110	18	0,13	0,00	0,79	2,2

### 3.1.1.3 RRS und RRI

Die dargestellte Übersicht der Voraussetzungen und der Ergebnisse für die NIRS-Methodenentwicklung mittels Ridge Regression (RR) zeigt, inwieweit die vier RR-Varianten zu unterschiedlichen methodischen Leistungen führen (Tabellen 3-3a bis 3-3d). Hierbei wird auch die prozentuale Veränderung  $V$  der Vorhersageleistung für die Nachkalibration (RRI) angegeben (2.4.3.3). Diese Veränderung der Vorhersageleistung bezieht sich ausschließlich auf die Vorhersage des Kalibrationsdatensatzes.

Für alle 56 Validationen werden sehr ähnliche SEP-, RSQ- und RPD-Werte erhalten, und alle Bias-Werte sind vernachlässigbar gering. Damit sind zuverlässige Vorhersagen von Kartoffelproben mit der RR möglich, wie auch frühere Untersuchungen schon zeigten (HARTMANN, 1998).

Aufgrund der o.g. Validationsergebnisse sind für die untersuchten Datensätze zwischen den RRS- und RRI-Varianten keine wesentlichen Unterschiede erkennbar. Die Werte für die Veränderung der Vorhersageleistung aller 28 geprüften RRI-Schätzfunktionen sind vernachlässigbar klein (- 2,0 % - 6,9 %). In allen Fällen unterscheiden sich die SEP-Werte nicht oder nur unwesentlich (z.B. SEP der reduzierenden Zucker).

Damit wird deutlich, dass durch die Nachkalibration mit der quadratischen Inhaltsstoffmatrix (RRI) für die untersuchten Validationsdatensätze keine Verbesserung der Vorhersageleistung erreicht wird. Die gegebenenfalls geringfügige Steigerung der Vorhersageleistung konzentriert sich ausschließlich auf den jeweiligen Kalibrationsdatensatz und ist vernachlässigbar. Der  $V$ -Wert stellt im Hinblick auf unabhängige Validationsproben keine geeignete Größe dar, die die Veränderung der Vorhersageleistung durch die Nachkalibration ausreichend zu beschreiben.

**Tab. 3-3** Voraussetzungen und Ergebnisse der Methodenentwicklungen mittels Ridge Regression; **a)** RSm, RIm, **b)** RSm<sub>H</sub>, RIm<sub>H</sub>, **c)** RSd, RId und **d)** RSd<sub>H</sub>, RId<sub>H</sub> (Tab. 2-12); V: Prozentuale Veränderung der Vorhersageleistung durch Nachkalibration (RRI, 2.4.3.3)

	Kalibration						Validation							
	RRS				RRI		RRS				RRI			
	n <sub>K</sub>	n <sub>T</sub>	SECV	RSQ	V	RSQ	SEP	Bias	RSQ	RPD	SEP	Bias	RSQ	RPD
			g/100 g		%		g/100 g		g/100 g		g/100 g		g/100 g	
<b>a) Tm</b>	388	3	0,40	0,98	3,0	0,98	0,30	-0,03	0,99	8,6	0,30	-0,03	0,99	8,6
<b>St</b>	373	6	0,88	0,93	-1,2	0,89	0,65	0,04	0,94	4,0	0,69	0,05	0,93	3,8
<b>Pt</b>	357	3	0,07	0,96	0,7	0,93	0,05	0,00	0,97	5,9	0,06	-0,01	0,96	4,8
<b>Glc</b>	394	6	0,08	0,87	2,7	0,84	0,08	0,00	0,84	2,5	0,09	0,01	0,80	2,2
<b>Fru</b>	395	5	0,07	0,79	2,1	0,77	0,07	0,00	0,76	2,1	0,07	0,00	0,75	2,0
<b>Sac</b>	364	4	0,06	0,64	1,8	0,67	0,06	0,00	0,70	1,8	0,06	0,00	0,71	1,9
<b>rZ</b>	391	8	0,14	0,88	6,3	0,84	0,16	-0,03	0,79	2,1	0,16	-0,02	0,79	2,2
<b>b) Tm</b>	381	4	0,35	0,98	1,6	0,98	0,31	0,05	0,99	8,3	0,31	0,04	0,99	8,4
<b>St</b>	373	6	0,88	0,93	-1,4	0,88	0,69	0,07	0,94	3,9	0,73	0,10	0,93	3,7
<b>Pt</b>	356	4	0,07	0,97	-2,0	0,94	0,06	0,01	0,94	4,1	0,06	0,00	0,94	4,1
<b>Glc</b>	392	8	0,08	0,87	2,9	0,84	0,09	0,02	0,83	2,4	0,10	0,02	0,79	2,1
<b>Fru</b>	395	6	0,07	0,79	2,2	0,78	0,07	-0,02	0,75	1,9	0,07	-0,02	0,72	1,8
<b>Sac</b>	365	3	0,06	0,56	2,1	0,64	0,07	-0,01	0,65	1,6	0,07	-0,02	0,64	1,5
<b>rZ</b>	393	6	0,14	0,82	-0,1	0,82	0,11	0,00	0,85	2,5	0,11	0,01	0,85	2,5
<b>c) Tm</b>	388	3	0,45	0,98	3,5	0,97	0,33	-0,06	0,99	7,9	0,35	-0,05	0,98	7,5
<b>St</b>	374	5	0,90	0,92	-0,8	0,88	0,68	0,09	0,93	3,8	0,73	0,14	0,93	3,9
<b>Pt</b>	356	4	0,07	0,96	0,8	0,93	0,05	-0,01	0,98	6,4	0,06	-0,01	0,96	5,1
<b>Glc</b>	394	6	0,08	0,87	4,8	0,85	0,08	0,00	0,83	2,5	0,09	0,01	0,79	2,2
<b>Fru</b>	396	5	0,06	0,79	0,6	0,79	0,07	0,00	0,74	2,0	0,07	0,00	0,72	1,9
<b>Sac</b>	364	4	0,06	0,61	2,2	0,65	0,06	0,00	0,67	1,8	0,06	0,01	0,69	1,8
<b>rZ</b>	391	8	0,14	0,88	6,9	0,84	0,16	-0,02	0,80	2,2	0,15	-0,02	0,81	2,3
<b>d) Tm</b>	382	3	0,37	0,98	-0,3	0,98	0,37	0,07	0,98	7,0	0,34	0,05	0,98	7,5
<b>St</b>	373	6	0,89	0,93	-1,5	0,88	0,68	0,08	0,94	4,0	0,70	0,11	0,94	3,9
<b>Pt</b>	356	4	0,07	0,97	-0,7	0,94	0,06	0,00	0,94	4,1	0,06	0,00	0,95	4,2
<b>Glc</b>	392	8	0,08	0,87	3,1	0,85	0,09	0,02	0,83	2,4	0,10	0,02	0,80	2,2
<b>Fru</b>	395	6	0,07	0,79	2,8	0,79	0,07	-0,02	0,75	1,9	0,07	-0,02	0,73	1,8
<b>Sac</b>	365	3	0,06	0,57	2,2	0,62	0,08	-0,01	0,57	1,4	0,08	-0,02	0,56	1,4
<b>rZ</b>	394	5	0,14	0,82	-0,4	0,82	0,12	0,00	0,84	2,5	0,11	0,01	0,84	2,5

### 3.1.2 Vergleich der Vorhersageleistungen der Modelle GLOBAL, LOCAL und RRS/RRI

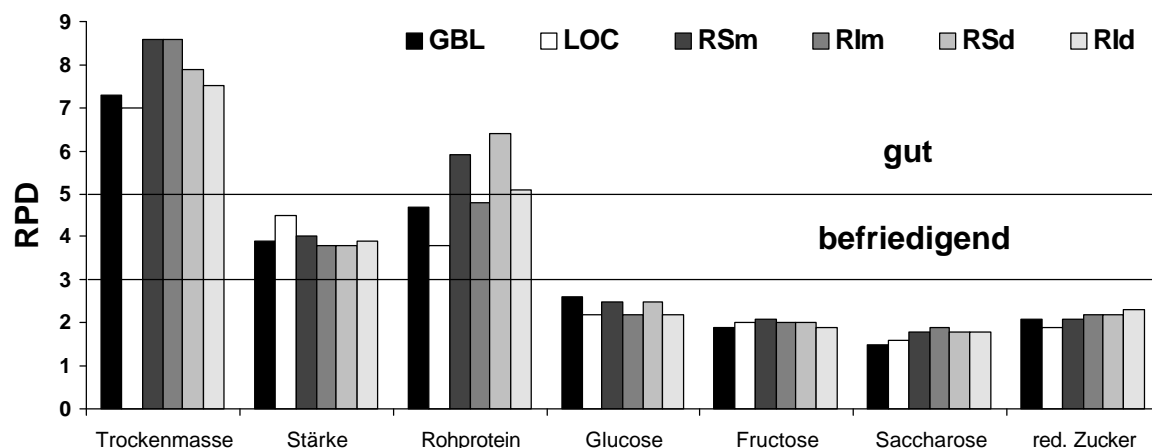
Ein unmittelbarer Vergleich der oben beschriebenen Vorhersageleistung aus der NIRS-Methodenentwicklung führt zu folgenden Ergebnissen:

Die NIRS-Schätzfunktionen der Auswertungsverfahren GLOBAL, LOCAL und RR erreichen (bezogen auf die Inhaltsstoffe) vergleichbare SEP-Werte; die Bias-Werte sind in allen drei Auswertungsverfahren vernachlässigbar gering. Damit wird erneut bestätigt, dass NIRS-Vor-

hersagen mit allen drei Auswertungsverfahren mit schon bekannter Analysensicherheit grundsätzlich möglich sind.

Das Bestimmtheitsmaß der Schätzfunktionen für die Vorhersage der Trockenmasse-, Stärke- oder Rohproteingehalte liegt für alle drei Modelle über 0,90, während für die Schätzfunktionen der einzelnen Zucker und der Summe der reduzierenden Zucker geringere Bestimmtheitsmaße berechnet werden ( $RSQ < 0,86$ ). Insbesondere Saccharose wird nur befriedigend zuverlässig kalibriert ( $RSQ = 0,57 - 0,71$ ). Ursache dafür ist zum einen die kleine Konzentrationsspanne (0,4 g/100 g FM) und die geringe absolute Konzentration ( $< 0,47$  g/100 g FM).

Mit allen drei Kalibrationsmodellen wird (gemessen an den RPD-Werten) für die NIRS-Schätzwerte der Trockenmassegehalte eine gute bis z.T. sehr gute Vorhersageleistung erreicht (Abbildung 3-2).



**Abb. 3-2** Vergleich der RPD-Werte der Validation (VAL) für die Kalibrationsmodelle GLOBAL, LOCAL und RR (4 Varianten) mit Kennzeichnung der RPD-Bereiche für eine befriedigende bzw. gute Vorhersageleistung (WILLIAMS und SOBERING, 1993); Abk. Tab. 2-12

Die Rohprotein- und Stärkekonzentrationen werden immer mit befriedigenden, in einzelnen Fällen auch mit guten RPD-Werten vorhergesagt. Vergleichbare Ergebnisse werden auch für den Validationsdatensatz VAL<sub>H</sub> bestimmt (Abbildung 7-1, Anhang). Die RPD-Werte für die Vorhersagen der untersuchten Zucker liegen in allen Fällen unter 3, und keines der drei Auswertungsverfahren zeigt Vorteile für die Vorhersage der verschiedenen Zucker.

Um die Unterschiede in der Vorhersageleistung für die einzelnen Modelle direkt beurteilen zu können, werden die Residuenbeträge jedes Auswertungsmodells anhand des Vorzeichentestes nach DIXON (2.5.4) paarweise verglichen (Tabelle 3-4). Für diesen Vergleich werden die beiden Validationsdatensätze VAL und VAL<sub>H</sub> genutzt. Dabei wird immer die Abkürzung desjenigen Auswertungsverfahrens genannt, welches die signifikant höhere Anzahl kleinerer Residuenbeträge besitzt und damit insgesamt günstigere Vorhersagewerte liefert.

In 5 (36 %) der 14 untersuchten Teildatensätzen (2 Datensätze je 7 Inhaltsstoffe) werden signifikant geringere Residuenbeträge bestimmt. Für Trockenmasse und Rohprotein werden im Validationsdatensatz VAL mit RRS gegenüber den beiden MPLS-Verfahren eindeutig bessere

Vorhersagewerte erreicht. In allen Fällen führen die RR-Varianten die Rangfolge in der Vorhersageleistung an. Diese Ergebnisse bestätigen auch die RPD-Werte (Tabelle 3-3, Abbildung 3-2) für die Beurteilung der Vorhersageleistung der Schätzfunktionen.

**Tab. 3-4** Übersicht der paarweisen Vergleiche mittels Vorzeichentest nach DIXON für die Validationsdatensätze VAL und VAL<sub>H</sub>. Angabe der signifikanten Unterschiede mit der Bezeichnung des jeweils besseren Modells (für RR die jeweils günstigste Variante). Differenzierung der 3 Auswertungsmodelle in signifikant homogene Gruppen (sig;  $\alpha = 0,05$ ), Reihenfolge a, b, c beschreibt die abnehmende Vorhersageleistung

		VAL			VAL <sub>H</sub>		
		GLOBAL	RR	LOCAL	GLOBAL	RR	LOCAL
<b>Tm</b>	LOCAL		RRSm				
	RR	RRSm					
	sig	<b>b</b>	<b>a</b>	<b>b</b>			
<b>St</b>	LOCAL						
	RR						
	sig						
<b>Pt</b>	LOCAL		RRSd		GLOBAL	RRSm	
	RR	RRSd					
	sig	<b>b</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
<b>Glc</b>	LOCAL						
	RR						
	sig						
<b>Fru</b>	LOCAL						
	RR						
	sig						
<b>Sac</b>	LOCAL						
	RR	RRSm					
	sig	<b>b</b>	<b>a</b>	<b>ab</b>			
<b>rZ</b>	LOCAL					RRIm	
	RR						
	sig				<b>ab</b>	<b>a</b>	<b>b</b>

Wird die Anzahl der oben ermittelten signifikanten Unterschiede für die einzelnen Datensätze und Regressionsmethoden zusammengefasst, tritt die Verteilung der signifikanten Unterscheidungen deutlicher hervor (Tabelle 3-5). Hierbei wird zusätzlich der prozentuale Anteil der signifikanten Unterschiede bezogen auf die Gesamtheit der möglichen Differenzierungen je Datensatz bzw. je Auswertungsmodell angegeben.

**Tab. 3-5** Anzahl der signifikanten Unterschiede ( $n_{\text{sig}}$ ) und der prozentualen Anteile bezogen auf die Validationsdatensätze VAL und VAL<sub>H</sub> (Ergebnisse der Ridge Regression als Summe und für die 4 Einzelvarianten angegeben).

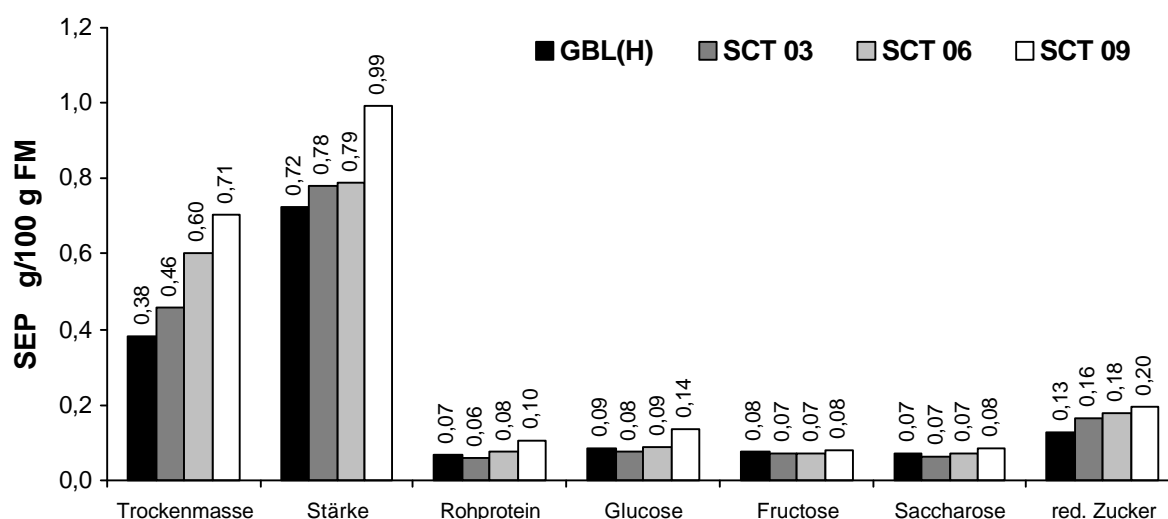
	Gesamt		GLOBAL		LOCAL		RR									
							Summe		RRSm		RRIm		RRSd		RRId	
	n <sub>sig</sub>	%	n <sub>sig</sub>	%	n <sub>sig</sub>	%	n <sub>sig</sub>	%	n <sub>sig</sub>	%	n <sub>sig</sub>	%	n <sub>sig</sub>	%	n <sub>sig</sub>	%
VAL	5	24	-		-		5	36	3	21	-		2	14	-	
VAL <sub>H</sub>	3	14	1	7	-		2	14	1	7	1	7	-		-	
Gesamt	8	19	1	4	-		7	25	4	14	1	4	2	7	-	

Von insgesamt 8 (19 %) Unterschieden können in 3 Fällen (21 %) mit der RR bessere Vorhersagen gegenüber GLOBAL, in 4 Fällen (29 %) gegenüber LOCAL erreicht werden. Mit einer der RR-Varianten werden die Gehalte der Kartoffelinhaltstoffe in einem Viertel der möglichen Fälle mit signifikant geringeren NIRS-Schätzfehlern vorhergesagt.

Von den 7 RR-Schätzfunktionen wird nur eine durch die Nachkalibration gebildet (RRIm, red. Zucker). Die Residuenbeträge dieser RRIm-Schätzfunktion unterscheiden sich jedoch nicht signifikant von den Beträgen, die mit der entsprechenden RRSm-Schätzfunktion bestimmt werden. Damit wird erneut deutlich, dass die quadratische Erweiterung der Inhaltsstoffmatrix in den untersuchten Datensätzen zu keinen signifikant besseren Vorhersagewerten führt.

### 3.1.3 SELECT (spektral ausgewählte Kalibrationsproben mit MPLSR)

Die SEP-Werte der Validation dreier unterschiedlicher SELECT-Kalibrationen mit den NH-Limits 0,3, 0,6 und 0,9 (SCT<sub>03</sub>, SCT<sub>06</sub> und SCT<sub>09</sub>, Tabelle 2-12) werden mit den SEP-Werten der GBL<sub>H</sub> verglichen (Abbildung 3-3). Dieser Vergleich prüft, inwieweit durch eine spektrale Vorauswahl von Proben zur referenzanalytischen Bestimmung die Kalibrationsgrundlage zielgerichtet und in geeigneter Weise erweitert werden kann (2.4.4).



**Abb. 3-3** Vergleich der SEP-Werte der GLOBAL-Kalibration GBL<sub>H</sub> und der Kalibrationen mit spektral ausgewählten Proben SCT (SELECT; NH-Limit 0,3, 0,6 und 0,9)

Sowohl für Trockenmasse als auch für Stärke werden mit den SELECT-Schätzfunktionen z.T. deutlich höhere SEP-Werte (Trockenmasse: 0,46-0,71 g/100 g; Stärke: 0,78-0,99 g/100 g) bestimmt. Für diese beiden Inhaltsstoffe führt eine Reduzierung der Kalibrationsproben anhand des NH-Wertes z.T. zu einer verminderten Vorhersageleistung.

Wird die Anzahl der Proben betrachtet, die für die Berechnung der einzelnen Schätzfunktionen verwendet werden, ist festzustellen, dass die Reduzierung der Anzahl der Kalibrationsproben für Trockenmasse von 383 (GBL<sub>H</sub>) auf 212 (SCT<sub>03</sub>) (entspricht 45 %, Tabelle 3-6) eine moderate Erhöhung des SEP-Wertes von nur 0,08 g/100 g FM auf 0,46 g/100 g FM verursacht. Dieser „Verzicht“ auf 161 Kalibrationsproben bewirkt nur eine unwesentlich verminderte Vorhersageleistung der Schätzfunktion SCT<sub>03</sub>.



Auch der SEP-Wert für Stärke steigt ähnlich gering an (0,06 g/100 g FM). Im Gegensatz zur Trockenmasse werden aber für die Stärke-Schätzfunktion  $SCT_{03}$  wesentlich mehr Kalibrationsproben benötigt, so dass in diesem Fall die Reduzierung der Kalibrationsproben (60 Proben, entspricht 16 %) deutlich geringer ausfällt.

**Tab. 3-6** Anzahl der Kalibrationsproben ( $n_K$ ) und die RPD-Werte für die Kalibrationsdatensätze  $GBL_H$ ,  $SCT_{03}$ ,  $SCT_{06}$  und  $SCT_{09}$

	Tm		Stärke		Protein		Glucose		Fructose		Saccharose		red. Zucker	
	$n_K$	RPD	$n_K$	RPD	$n_K$	RPD	$n_K$	RPD	$n_K$	RPD	$n_K$	RPD	$n_K$	RPD
$GBL_H$	383	6,8	372	3,8	355	3,9	387	2,4	392	1,7	359	1,6	396	2,2
$SCT_{03}$	212	5,6	312	3,5	221	4,4	360	2,7	367	1,8	345	1,7	341	1,7
$SCT_{06}$	96	4,3	160	3,4	100	3,3	214	2,4	226	1,8	214	1,5	185	1,6
$SCT_{09}$	53	3,7	95	2,7	60	2,5	98	1,5	120	1,6	122	1,3	97	1,4

Sowohl für Rohprotein als auch für Glucose, Fructose und Saccharose werden gleichmäßig niedrige SEP-Werte erzielt (0,07 - 0,10 g/100 g FM). Hier wirkt sich eine wesentlich kleinere Anzahl Kalibrationsproben nur unwesentlich auf die Vorhersageleistung aus. Vereinzelt werden für die  $SCT_{03}$ -Schätzfunktionen sogar geringfügig bessere RPD-Werte bestimmt (z.B. Rohprotein = 4,4). Damit bleibt festzustellen, dass im Durchschnitt mit 150 Kalibrationsproben weniger ebenfalls eine vergleichbar gute oder zufriedenstellende Vorhersageleistung für die untersuchten Kartoffelproben zu erreichen ist. Entscheidend bleibt die Auswahl der geeigneten Proben für die Kalibrationserweiterung anhand der spektralen Daten unmittelbar nach der NIRS-Messung. Durch diese spektrale Vorauswahl der Proben werden dann referenzanalytische Untersuchungen eingespart.

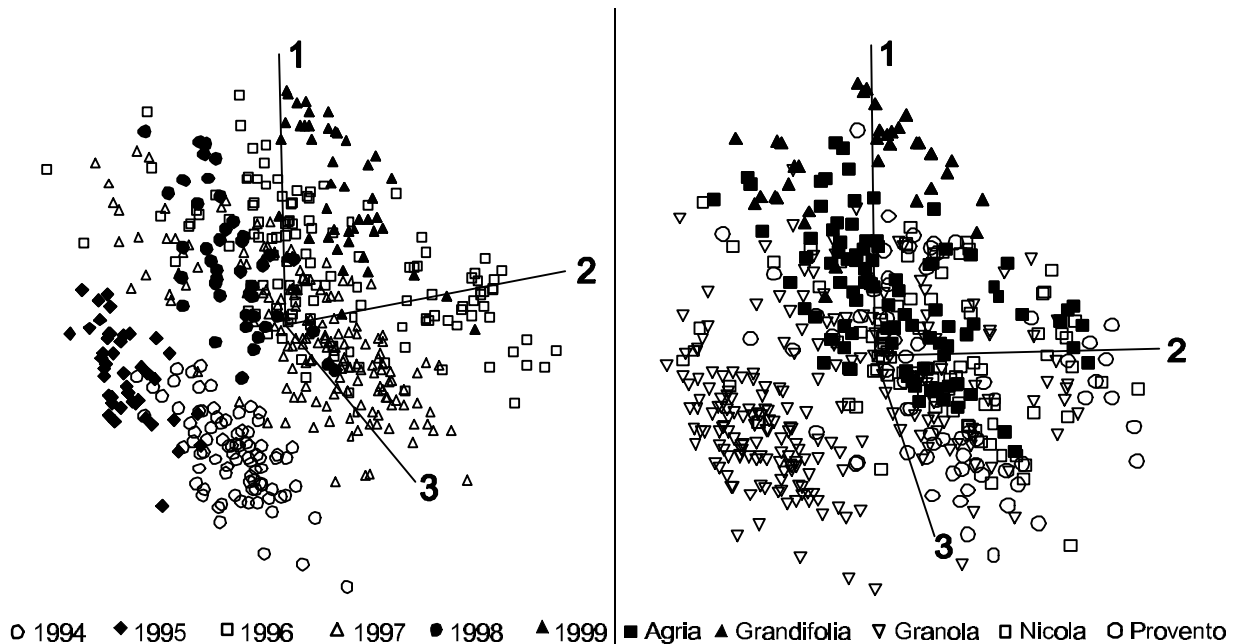
### 3.2 Bedeutende spektrale Einflüsse bestimmter Proben und deren Auswirkungen auf bestehende Kalibrationsleistungen (MPLSR) in ihrer Spektrumpunkte-Verteilung

Werden Kalibrationen über Proben mehrerer Erntejahre oder Sorten erstellt oder erweitert, können Schwierigkeiten insbesondere für die Vorhersage von Proben auftreten, deren Eigenschaften nicht in der Kalibration berücksichtigt sind („kalibrationsfremde“ Proben). Einen Grund für diese Schwierigkeiten veranschaulicht die Verteilung der Proben im mehrdimensionalen Raum als Faktorenplot.

Abbildung 3-4a zeigt anhand der Spektrumpunkte der ersten 3 Hauptkomponenten (MPLS), die zwei Drittel der gesamten Varianz repräsentieren, wie inhomogen die Kalibrationsproben der Erntejahre 1994 - 1999 für Trockenmasse verteilt sind. Deutlich erkennbar ist, wie jedes Erntejahr bestimmte Räume in unterschiedlichem Ausmaß einnimmt und somit zu „inhomogenen“ Verteilungen führt.

Solche Verteilungen spiegeln die biologische Variabilität der Proben wider; eine Unterscheidung der einzelnen Erntejahre (im Gegensatz zur Klassifizierung) ist nicht beabsichtigt. Diese Aufteilung in separate Untergruppen ist u.a. Ursache dafür, dass Vorhersagen „kalibrationsfremder“ Proben (z.B. neue Erntejahre) z.T. nur unsicher erfolgen können. Ähnliche Verteilungen ergeben sich auch für die übrigen Inhaltsstoffe.

Für die fünf untersuchten Sorten werden vergleichbare, inhomogene Verteilungen der Kalibrationsproben festgestellt (Abbildung 3-4b).

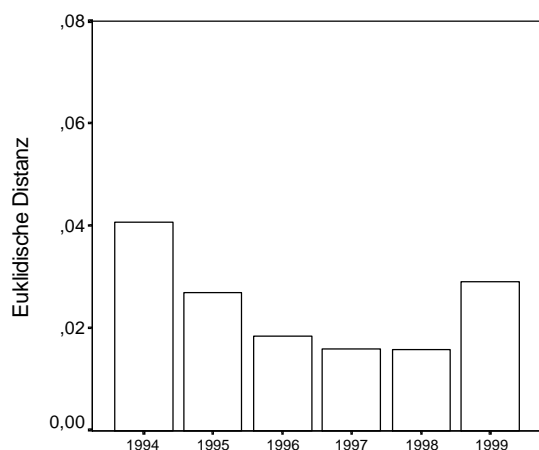


**Abb. 3-4a** (Erntejahre)

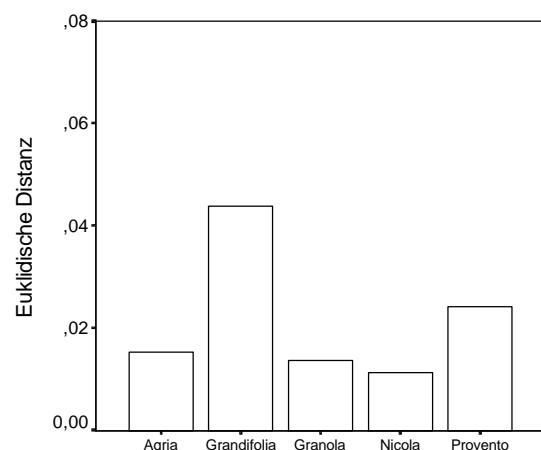
**Abb. 3-4b** (Sorten)

Verteilungen der Kalibrationsproben 1994 - 1999 (*Agria*, *Grandifolia*, *Granola*, *Nicola*, *Provento*) als Spektrenpunkte im dreifaktoriellen Raum, gekennzeichnet nach **a**) Erntejahren und **b**) Sorten (Hauptkomponenten 1 bis 3, Trockenmasse)

Werden die Mittelpunkte der verschiedenen Spektrenpunktgruppen für die einzelnen Erntejahre oder Sorten als Euklidische Distanzen zum Zentrum des mehrfaktoriellen Raumes (14 Hauptkomponenten) berechnet, so erhält man die in Abbildung 3-5a und 3-5b dargestellten mittleren Abstände.



**Abb. 3-5a** (Erntejahre)



**Abb. 3-5b** (Sorten)

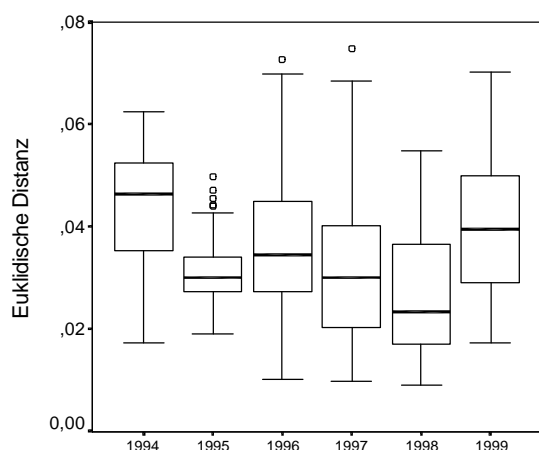
Euklidische Distanzen der Mittelpunkte einer Spektrenpunkte-Untergruppe zum Zentrum des mehrfaktoriellen Raumes für die Proben der **a**) Erntejahre und **b**) Sorten (14 Hauptkomponenten, Trockenmasse)

Deutlich ist in Abbildung 3-5a zu erkennen, dass der Mittelpunkt der Spektrenpunktgruppe des Erntejahres 1994 mehr als doppelt so weit vom Zentrum des mehrfaktoriellen Raumes entfernt liegt (0,041) als die Mittelpunkte der Spektrenpunktgruppen der Erntejahre 1996, 1997 und 1998 (0,016 - 0,019). Große Abstände der Mittelpunkte zum Zentrum des mehrfaktoriellen Raumes weisen darauf hin, dass die einzelnen Untergruppen der Spektrenpunkte im mehrfaktoriellen Raum weit voneinander entfernt sind und damit inhomogene Verhältnisse vorliegen.

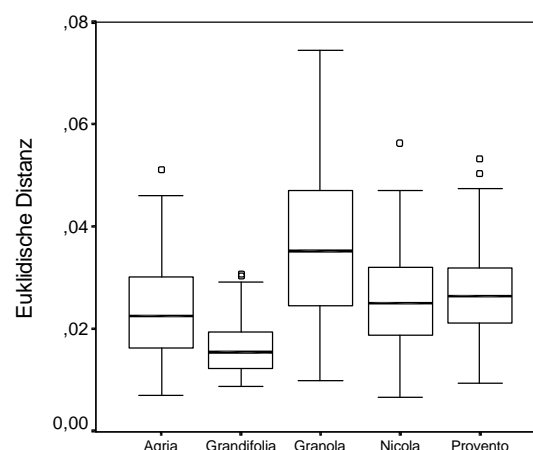
Vergleichbare Verhältnisse liegen auch für die Spektrenpunkte-Untergruppen der einzelnen Sorten vor (Abbildung 3-5b). Der Mittelpunkt der Spektrenpunkte-Untergruppe der Sorte *Grandifolia* liegt um das zwei- bis vierfache (0,044) weiter vom Zentrum des mehrfaktoriellen Raumes entfernt als die Mittelpunkte der übrigen Sorten (0,011 - 0,024).

Aber nicht nur die Entfernung des Mittelpunktes einer Spektrenpunkte-Untergruppe zum Zentrum kann die Einflüsse der Proben auf die Kalibration beschreiben, sondern auch die Häufigkeitsverteilung der Euklidischen Distanzen der einzelnen Spektrenpunkte zum Mittelpunkt der jeweiligen Spektrenpunkte-Untergruppe selbst. Anhand dieser Häufigkeitsverteilungen wird erkennbar, inwieweit die Spektrenpunkte eines Erntejahres oder einer Sorte einen größeren oder nur einen kleinen Teil des mehrfaktoriellen Raumes belegen.

Die Abbildungen 3-6a und 3-6b zeigen diese Häufigkeitsverteilungen der Euklidischen Distanzen für die untersuchten Erntejahre oder Sorten als Wisker-Boxplot-Diagramme. Mit dieser Art der Darstellung wird eine Art „Dichte“ der entsprechenden Untergruppen im mehrfaktoriellen Raum veranschaulicht.



**Abb. 3-6a**



**Abb. 3-6b**

Verteilung der Euklidischen Distanz der einzelnen Spektrenpunkte zum Mittelpunkt der Spektrenpunkte-Untergruppe für **a)** Erntejahre und **b)** Sorten (14 Hauptkomponenten, Trockenmasse; ◊: Ausreißerwerte)

Die Proben des Erntejahres 1995 streuen nur sehr gering um ihren Mittelpunkt (ca. 0,02 - 0,04) und nehmen deshalb nur einen kleinen Anteil des gesamten (Faktor-)Raumes ein (Abbildung 3-6a). Dagegen zeigen die Proben der Erntejahre 1996 und 1997 eine große Spanne der Abstände zu ihren jeweiligen Mittelpunkten (ca. 0,01 - 0,07) und befinden sich damit im (Kalibrations-)Raum weit verteilt. Diese Verteilung der Abstände hat ihre Ursache in

der Untersuchung vieler Proben mit sehr unterschiedlichen (spektralen) Eigenschaften in den Erntejahren 1996 und 1997 (HARTMANN, 1998), während die Proben 1995 nur eine geringe Variabilität in ihren Eigenschaften aufweisen.

Auch bei den untersuchten Sorten sind erneut vergleichbare Verhältnisse zu beobachten (Abbildung 3-6b). So weisen die Proben der Sorte *Grandifolia* die geringste Häufigkeitsverteilung der Euklidischen Distanzen der einzelnen Spektrenpunkte einer Sorte zum Mittelpunkt dieser Spektrenpunkte-Untergruppe auf und besitzen den kleinsten mittleren Abstand zum Mittelpunkt der jeweiligen Spektrenpunkte-Untergruppe. Folglich nehmen diese Proben nur einen relativ kleinen Bereich im mehrfaktoriellen Raum ein und sind gleichzeitig am weitesten vom Zentrum entfernt (Abbildung 3-5b). Dieses kann u.a. zu Schwierigkeiten bei der Vorhersage von *Grandifolia*-Proben führen, insbesondere dann, wenn nur wenige Proben zur Erweiterung der Kalibration verwendet werden oder zur Verfügung stehen. Ebenso sind unzureichende Ergebnisse zu erwarten, wenn Proben der Sorte *Grandifolia* mit einer Kalibration aus den verbleibenden Sorten geschätzt werden sollen (3.3).

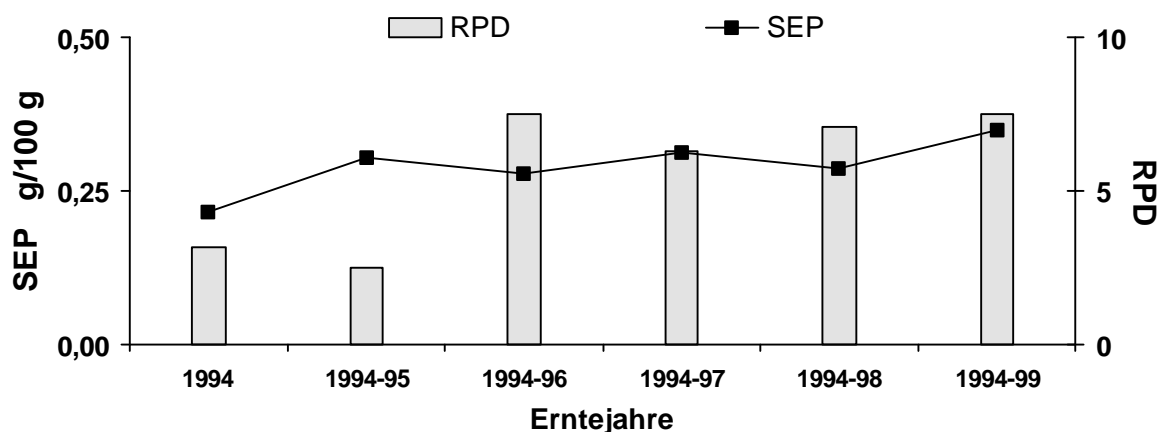
Im Gegensatz dazu sind die Proben der Sorte *Granola* über einen großen Teil des mehrfaktoriellen Raumes gleichmäßig verteilt und liegen im Mittel relativ weit vom Zentrum entfernt (Abbildung 3-5b). Dieses ist in der Hauptsache durch den großen Probenumfang von insgesamt 6 Erntejahren aus verschiedenen Versuchen bedingt. Damit bilden diese Kartoffelproben die Grundlage für robuste und leistungsfähige Schätzfunktionen. Die Proben der übrigen drei Sorten (*Agria*, *Nicola*, *Provento*) zeigen untereinander sehr ähnliche Häufigkeitsverteilungen und sind mit der Ausprägung ihrer Eigenschaften zwischen denen der beiden anderen Sorten einzuordnen.

Gute Voraussetzungen für eine Kalibration bilden kleine Abstände der Mittelpunkte der entsprechenden Spektrenpunktgruppen zum Zentrum des mehrfaktoriellen Raumes und möglichst gleichartige (gleichmäßige) Häufigkeitsverteilungen der Euklidischen Distanzen der Spektrenpunkte zu den jeweiligen Mittelpunkten der Untergruppen.

Die Abbildungen 3-5a und b zeigen auch, dass für die untersuchten Sorten die Abstände der Proben etwas geringer und die Verteilungen weniger inhomogen ausfallen als für die entsprechenden Erntejahre. Damit wird u.a. dokumentiert, dass der Einfluss einzelner Sorten auf die Kalibrationsentwicklung geringer ausfällt als der Einfluss verschiedener Erntejahre.

Insgesamt stellt die Berechnung der Euklidischen Distanzen der einzelnen Spektrenpunkte zum Zentrum des mehrfaktoriellen Raumes und zum Mittelpunkt aller Spektrenpunkte eines Erntejahres oder einer Sorte eine Möglichkeit dar, potentiell vorhandene Einflüsse von Proben ohne aufwendige räumliche Darstellungen der Verteilungen besser erkennbar werden zu lassen. Obwohl keine direkten Zusammenhänge zwischen Vorhersageleistung und Entfernung zum Zentrum oder zum Mittelpunkt der entsprechenden Spektrenpunktgruppe hergestellt werden, beschreiben die Häufigkeitsverteilungen der Euklidischen Distanzen auf einfache Weise die Ausdehnung bzw. die „Dichte“ der einzelnen Spektrenpunktgruppen im mehrfaktoriellen Raum und ermöglichen dadurch rasche Bewertungen der berechneten Schätzfunktionen.

Um deutlich werden zu lassen, inwieweit die beschriebenen Spektrenpunkte-Verteilungen der Erntejahre Einfluss auf die Ergebnisse der Leistungsparameter SEP und RPD nehmen, wird exemplarisch eine Kalibration schrittweise mit Proben der einzelnen Erntejahre von 1994 bis 1999 erweitert (Abbildung 3-7, Trockenmasse).



**Abb. 3-7** Vergleich der erreichten Methodengüte anhand SEP- und RPD-Werten für die schrittweise Erweiterung der GLOBAL-Kalibration mit Proben der Erntejahre 1994 - 1999 (5 Sorten, Trockenmasse)

Wie zu erkennen ist, steigt der SEP-Wert durch die Hinzunahme der Proben der einzelnen Erntejahre in die Kalibrationsgrundlage systematisch an und damit nimmt zuerst einmal die Genauigkeit der Schätzungen ab. Gleichzeitig verbessert sich aber auch die Vorhersageleistung der Kalibration bezogen auf den RPD-Wert. Im wesentlichen wird diese Verbesserung der RPD-Werte durch die höhere Standardabweichung der Inhaltsstoffkonzentration bedingt (1994-95: 0,78 g/100 g; 1994-96: 2,08 g/100 g). Die Erweiterung der bestehenden Schätzfunktion (z.B. 1994-95) mit Proben verschiedener Sorten (ab 1996) erhöht die Spanne der Inhaltsstoffkonzentrationen deutlich (Tab. 7-6, Anhang)

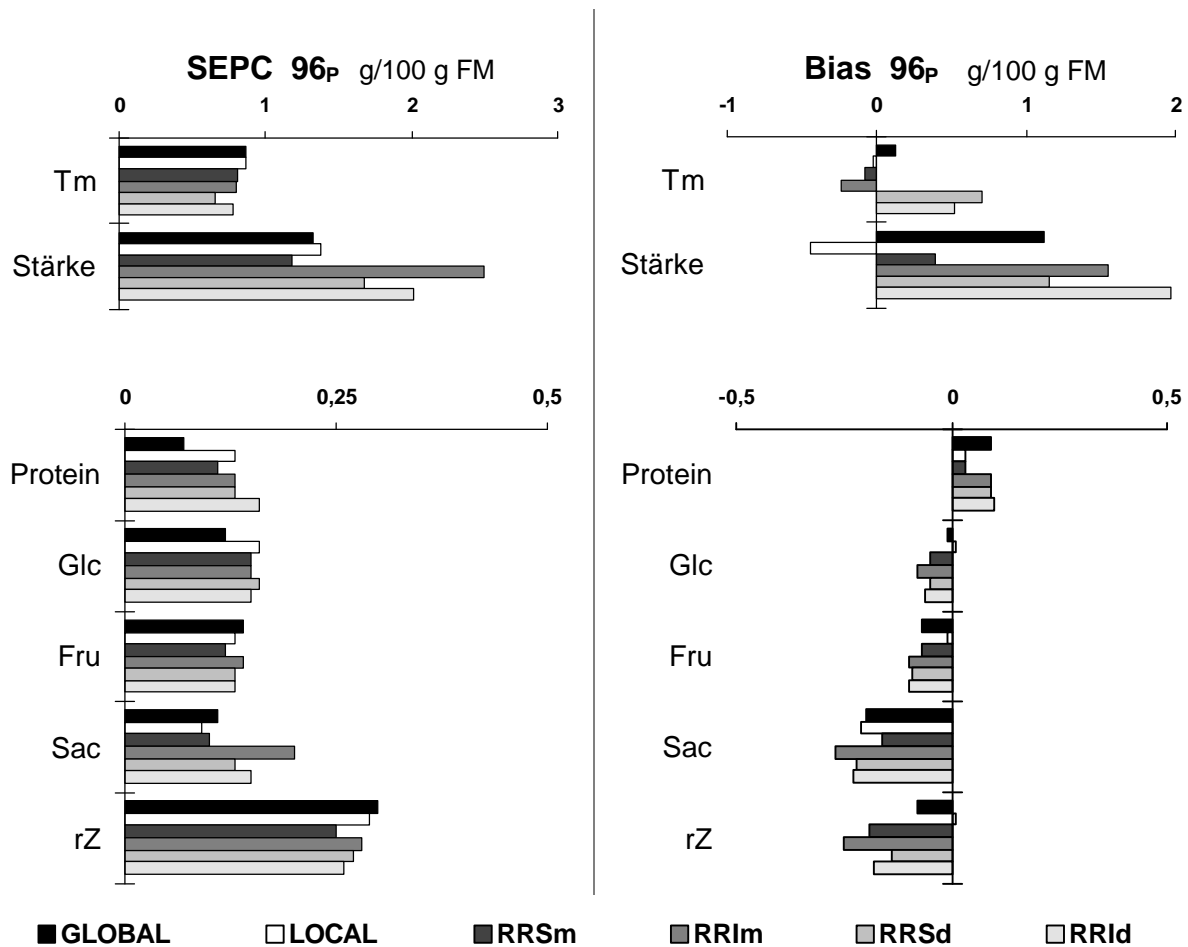
### 3.3 Vorhersageleistung der geprüften Kalibrationsmodelle für „kalibrationsfremde“ Proben

Inwieweit die drei geprüften Auswertungsmodelle bei den festgestellten inhomogenen Verteilungen der Datenbasis „kalibrationsfremde“ Proben mit unterschiedlichen Vorhersageleistungen schätzen können, zeigen die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen. Dazu werden aus dem Gesamtdatenkollektiv jeweils ein Erntejahr oder eine Sorte herausgenommen und gegenüber dem verbleibenden Restkollektiv als „unbekannte“ Vorhersagedatensätze verwendet (2.5.3).

Gleichzeitig werden mit diesen Prüfungen auch Hinweise auf Einflüsse von Proben einzelner Erntejahre oder Sorten auf bestehende Kalibrationsfunktionen erhalten (3.2), denn bei großen Schätzfehlern der betreffenden Vorhersagen muss in der Regel mit deutlich abweichenden spektralen Eigenschaften der Proben gerechnet werden (bezogen auf die Proben des Kalibrationsdatensatzes). Diese abweichenden Proben reduzieren bei einer Erweiterung der Kalibrationsgrundlage die Genauigkeit der neuen Regressionsberechnung, lassen jedoch die neue Schätzfunktion robuster werden.

In den Untersuchungen werden die Proben der „kalibrationsfremden“ Erntejahre oder Sorten mit den schon bekannten Kalibrationsmodellen GLOBAL, LOCAL und RR (alle 4 Varianten) vorhergesagt. Die erhaltenen NIRS-Schätzwerte werden zusätzlich für die einzelnen Inhalts-

stoffe ausgewertet, um so ggf. die inhaltsstoffspezifische Abhängigkeit der jeweiligen Auswertungsfunktion zu prüfen.



**Abb. 3-8** Vergleich der 3 Auswertungsmodelle (alle 4 RR-Varianten) für die Vorhersage der „kalibrationsfremden“ Proben des Erntejahres 1996 mittels der dabei erhaltenen SEPC- (links) und Bias-Werte (rechts).

Für die Mehrzahl der Vorhersagen wird ein signifikanter Bias-Fehler bestimmt. Daher wird für die Beschreibung der zufälligen Abweichung der Vorhersagen der SEPC-Wert verwendet. Die untersuchten Kalibrations- und Vorhersagedatensätze sind in den Tabellen 7-6 und 7-7 im Anhang beschrieben. Die Voraussetzungen der Methodenentwicklung und die Ergebnisse für die Vorhersage der „kalibrationsfremden“ Proben der Erntejahre und Sorten sind in den Tabellen 7-8a bis h (Anhang) angegeben. Zu den Kurzbezeichnungen der untersuchten Schätzfunktionen siehe Tabelle 2-12.

Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass für die einzelnen Schätzfunktionen SECV-, RSQ- und RPD<sub>K</sub>-Werte erreicht werden, die mit denen der geprüften Kalibration in 3.1 vergleichbar sind. Damit stehen für die Vorhersage der „kalibrationsfremden“ Proben geeignete Schätzfunktionen zur Verfügung. Die oben beschriebenen Einschränkungen für die Leistungsfähigkeit der Schätzfunktionen zur Bestimmung der Zucker (insbesondere Saccharose) werden durch die ermittelten RSQ- und RPD<sub>K</sub>-Werte bestätigt.

Als wichtig erweisen sich die vergleichenden Darstellungen der SEPC- und Bias-Werte, um die zufälligen und die systematischen Abweichungen der Schätzwerte zu unterscheiden. Abbildung 3-8 stellt exemplarisch die SEPC-Werte und die Bias-Werte für die Vorhersagen der „kalibrationsfremden“ Proben des Erntejahres 1996 dar. Vergleichbare Verteilungen der SEPC- und Bias-Werte werden auch für die Schätzwerte der übrigen Erntejahre und Sorten beobachtet (Abbildungen 7-2a bis d, Anhang).

Bei den Vorhersagen mit signifikanten Bias-Werten können diese in Höhe und Richtung (positiv, negativ) sehr stark variieren (z.B. 1996, *Nicola*) oder für alle 6 Auswertungsverfahren sehr ähnlich sein (z.B. 1998, *Agria*). Vorhersagen mit entsprechend signifikanten Bias-Fehlern können durch Korrektur des systematischen Fehlers (Verschiebung) verbessert werden; die zufällige Abweichung des Schätzwertes bleibt jedoch bestehen und ist unter den gegebenen Verhältnissen nicht einfach zu verringern.

Die Inhaltsstoffgehalte werden für die „kalibrationsfremden“ Proben der Erntejahre und Sorten sehr unterschiedlich zuverlässig vorhergesagt. Werden für den Trockenmassegehalt der Proben aus den Erntejahren 1996 und 1999 SEPC-Werte zwischen 0,75 und 0,90 g/100 g ermittelt, so können die Proben des Erntejahres 1998 oder der Sorte *Nicola* mit SEPC-Werte < 0,5 g/100 g vorhergesagt werden.

In der Regel werden für die Vorhersage des Rohproteingehaltes mit allen untersuchten Auswertungsmodellen die niedrigsten SEPC- und Bias-Werte bestimmt, während für die Zucker-gehalte innerhalb der Erntejahre vergleichbare Ergebnisse berechnet werden.

**Tab 3-7a** Übersicht der paarweisen Vergleiche mittels Vorzeichentest nach DIXON für die Vorhersagedatensätze 1996 - 1999 (s. Tabelle 3-4)

		<b>96<sub>P</sub></b>			<b>97<sub>P</sub></b>			<b>98<sub>P</sub></b>			<b>99<sub>P</sub></b>		
		GLOBAL	RR	LOCAL	GLOBAL	RR	LOCAL	GLOBAL	RR	LOCAL	GLOBAL	RR	LOCAL
<b>Tm</b>	LOCAL		RRSd					GLOBAL	RRSm				
	RR	RRSd									RRIm		
	sig	<b>b</b>	<b>a</b>	<b>b</b>				<b>a</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>b</b>	<b>a</b>	<b>ab</b>
<b>St</b>	LOCAL										LOCAL		
	RR	GLOBAL											
	sig	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>ab</b>							<b>b</b>	<b>ab</b>	<b>a</b>
<b>Pt</b>	LOCAL	GLOBAL	RRSm								GLOBAL	RRSd	
	RR												
	sig	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>b</b>							<b>a</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
<b>Glc</b>	LOCAL					RRId							
	RR				RRId								
	sig				<b>b</b>	<b>a</b>	<b>b</b>						
<b>Fru</b>	LOCAL					RRId							
	RR				RRId								
	sig				<b>b</b>	<b>a</b>	<b>b</b>						
<b>Sac</b>	LOCAL	LOCAL			GLOBAL								
	RR												
	sig	<b>b</b>	<b>ab</b>	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>ab</b>	<b>b</b>						
<b>rZ</b>	LOCAL		RRSm		GLOBAL	RRId							
	RR				RRId								
	sig	<b>ab</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>b</b>	<b>a</b>	<b>c</b>						

Der Stärkegehalt wird im Durchschnitt mit den höchsten SEPC- und Bias-Werten vorhergesagt (SEPC > 1,2 g/100 g). Aufgrund dieser Ergebnisse muss grundsätzlich für die Stärkebestimmung „kalibrationsfremder“ Proben sowohl mit einer hohen Streuung der Schätzwerte (SEPC) als auch mit einem großen systematischen Fehler (Bias) gerechnet werden.

Für den detaillierten Vergleich der Vorhersageleistungen der einzelnen Auswertungsmodelle wird der paarweise Vergleich mittels Vorzeichentest nach DIXON durchgeführt. Dabei zeigen die Tabellen 3-7a und b die ermittelten signifikanten Unterschiede der Vorhersagen für die Proben der „kalibrationsfremden“ Erntejahre (a) bzw. Sorten (b). Wie in Tabelle 3-4 werden auch immer die Abkürzung desjenigen Auswerteverfahrens genannt, welches die signifikant höhere Anzahl kleinerer Residuenbeträge besitzt und damit insgesamt günstigere Vorhersagewerte liefert.

Für die Datensätze der kalibrationsfremden Erntejahre werden in 13 (46 %) von 28 Teildatensätzen Vorhersagen mit niedrigeren Residuenbeträgen bestimmt. Dabei erreicht die RR in 5 Teildatensätzen gegenüber GLOBAL (18 %) und in 8 Teildatensätzen gegenüber LOCAL (29 %) bessere Vorhersagen. In 4 Teildatensätzen werden mit RR geringere Residuenbeträge gegenüber beiden MPLS-Verfahren ermittelt. Mit Ausnahme des Erntejahres 1998 werden für die übrigen drei Datensätze mit den untersuchten Auswertungsmodellen für mehrere Inhaltsstoffe signifikant bessere Vorhersagen bestimmt.

**Tab. 3-7b** Übersicht der paarweisen Vergleiche mittels Vorzeichentest nach DIXON für die Vorhersagedatensätze *Agria*, *Grandifolia*, *Nicola* und *Provento*; s. Tab. 3-4

		<b>Agp</b>			<b>Gfp</b>			<b>Nip</b>			<b>Prp</b>		
		GLOBAL	RR	LOCAL	GLOBAL	RR	LOCAL	GLOBAL	RR	LOCAL	GLOBAL	RR	LOCAL
<b>Tm</b>	LOCAL								RRSm				
	RR				RRSm			RRSm			RRSm		
	sig				<b>b</b>	<b>a</b>	<b>ab</b>	<b>b</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>b</b>	<b>a</b>	<b>ab</b>
<b>St</b>	LOCAL	GLOBAL											
	RR												
	sig	<b>a</b>	<b>ab</b>	<b>b</b>									
<b>Pt</b>	LOCAL		RRSd			RRSm			RRSd				
	RR				RRIm			RRSd					
	sig	<b>ab</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>b</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>b</b>	<b>a</b>	<b>b</b>			
<b>Glc</b>	LOCAL		RRSd			RRSd			RRSd				
	RR				RRSm								
	sig	<b>ab</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>b</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>ab</b>	<b>a</b>	<b>b</b>			
<b>Fru</b>	LOCAL		RRSd										
	RR	RRSd											
	sig	<b>b</b>	<b>a</b>	<b>b</b>									
<b>Sac</b>	LOCAL	LOCAL				RRSm							
	RR				RRSm								
	sig	<b>b</b>	<b>ab</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>a</b>	<b>b</b>						
<b>rZ</b>	LOCAL		RRSd		LOCAL				RRSd				
	RR				RRSd								
	sig	<b>ab</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>b</b>	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>ab</b>	<b>a</b>	<b>b</b>			

In 16 (57 %) der 28 Teildatensätze werden für die Datensätze der „kalibrationsfremden“ Sorten verbesserte NIRS-Schätzwerte vorhergesagt. Mit der RR werden in 9 dieser Teildatensätzen gegenüber GLOBAL und in 11 Teildatensätzen gegenüber LOCAL bessere Vorhersagen



bestimmt. Gegenüber beiden MPLS-Verfahren erreicht die RR in 6 Teildatensätzen (21 %) niedrigere Residuenbeträge.

Für die untersuchten Sorten (ausgenommen *Provento*) können mit den 3 Auswertungsmodellen (insbesondere RR) ebenfalls für mehrere Inhaltsstoffe signifikant geringere Vorhersagefehler ermittelt werden. Die Schätzwerte der Sorte *Provento* bleiben davon annähernd unberührt.

Tabelle 3-8a und b fassen die ermittelten signifikanten Unterschiede für die einzelnen Datensätze und Auswertungsmodelle zusammen. Dabei ist wieder der prozentuale Anteil der signifikanten Unterschiede bezogen auf die Gesamtheit der möglichen Differenzierungen je Datensatz bzw. je Auswertungsmodell angegeben.

**Tab. 3-8a-b** Anzahl der signifikanten Unterschiede ( $n_{\text{sig}}$ ) und der prozentualen Anteile bezogen auf die Vorhersagedatensätze **a)** der Erntejahre 1996 - 1999 und **b)** der Sorten *Agria*, *Grandifolia*, *Nicola* und *Provento* (s. Tab. 3-5).

	Gesamt			GLOBAL			LOCAL			RR									
										Summe		RRSm		RRIm		RRSd		RRId	
	$n_{\text{sig}}$	%		$n_{\text{sig}}$	%		$n_{\text{sig}}$	%		$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%
<b>a) 96<sub>P</sub></b>	7	33		2	14		1	7		4	29	2	14	-		2	14	-	
<b>97<sub>P</sub></b>	8	38		2	14		-			6	43	-		-		-		6	43
<b>98<sub>P</sub></b>	2	10		1	7		-			1	7	1	7	-		-		-	
<b>99<sub>P</sub></b>	4	19		1	7		1	7		2	14	-		1	7	1	7	-	
<b>S</b>	<b>21</b>	<b>25</b>		<b>6</b>	<b>11</b>		<b>2</b>	<b>4</b>		<b>13</b>	<b>23</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>11</b>
<b>b) Ag<sub>P</sub></b>	7	33		1	7		1	7		5	36	-		-		5	36	-	
<b>Gf<sub>P</sub></b>	9	43		-			1	7		8	57	5	36	1	7	2	14	-	
<b>Ni<sub>P</sub></b>	6	29		-			-			6	43	2	14	-		4	29	-	
<b>Pr<sub>P</sub></b>	1	5		-			-			1	7	1	17	-		-		-	
<b>S</b>	<b>23</b>	<b>27</b>		<b>1</b>	<b>2</b>		<b>2</b>	<b>4</b>		<b>20</b>	<b>36</b>	<b>8</b>	<b>14</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>11</b>	<b>20</b>	-	

Die meisten signifikanten Unterscheidungen werden für die Proben der Erntejahre 1996 und 1997 bestimmt, wobei in diesen beiden Jahren überwiegend mit der RR geringere Residuenbeträge berechnet werden. Insgesamt können mit der RR in über einem Viertel aller untersuchten Teildatensätze (36 % bzw. 23 %) verbesserte Schätzwerte gegenüber einem der beiden MPLS-Verfahren vorhergesagt werden.

Nur in einem Fall (1996, Stärke) wird mit GLOBAL gegenüber RR eine signifikant bessere Vorhersage bestimmt.

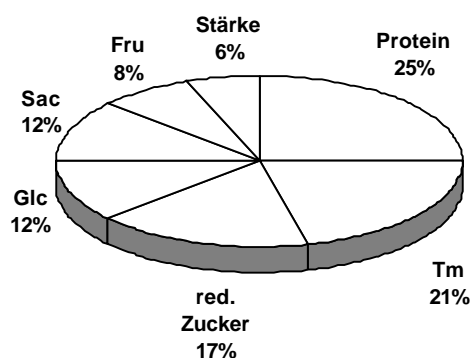
In einer weiteren Untersuchung werden die Vorhersagen aller 10 Datensätze auf die einzelnen Inhaltsstoffe bezogen, um zu prüfen, inwieweit die Auswertungsmodelle Konzentrationen einzelner Inhaltsstoffe beeinflussen. Dazu werden die ermittelten signifikanten Unterschiede der Vorhersagen aller Validations- und Vorhersagedatensätze (Tabellen 3-4, 3-7a und b) zusammen für die einzelnen Inhaltsstoffe ausgewertet (Tabelle 3-9). Weitere Ergebnisse der Auswertungen sind getrennt nach Validation (VAL, VAL<sub>H</sub>), Vorhersage der Proben der Erntejahre (96<sub>P</sub>, 97<sub>P</sub>, 98<sub>P</sub>, 99<sub>P</sub>) und der Sorten (Ag<sub>P</sub>, Gf<sub>P</sub>, Ni<sub>P</sub>, Pr<sub>P</sub>) in Tabelle 7-9a bis c (Anhang) genannt.

**Tab. 3-9** Anzahl der signifikanten Unterschiede ( $n_{\text{sig}}$ ) im paarweisen Vergleich und der prozentualen Anteile bezogen auf die untersuchten Inhaltsstoffe für die Summe aller zehn untersuchten Datensätze (Validation und Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben); Abk. s. Tab. 3-5

		<b>Tm</b>		<b>Stärke</b>		<b>Protein</b>		<b>Glc</b>		<b>Fru</b>		<b>Sac</b>		<b>rZ</b>		<b>Summe</b>	
		$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%
<b>GLOBAL</b>		1	3	2	7	3	10	-		-		1	3	1	3	<b>8</b>	<b>6</b>
<b>LOCAL</b>		-		1	3	-		-		-		2	7	1	3	<b>4</b>	<b>3</b>
<b>RR</b>	Summe	10	33	-		10	33	6	20	4	13	3	10	7	23	<b>40</b>	<b>29</b>
	RRSm	7	23	-		3	10	1	3	-		3	10	1	3	<b>15</b>	<b>11</b>
	RRIm	1	3	-		1	3	-		-		-		1	3	<b>3</b>	<b>2</b>
	RRSd	2	7	-		6	20	3	10	2	7	-		3	10	<b>16</b>	<b>11</b>
	RRId	-		-		-		2	7	2	7	-		2	7	<b>6</b>	<b>4</b>
<b>Summe</b>		<b>11</b>	<b>37</b>	<b>3</b>	<b>10</b>	<b>13</b>	<b>43</b>	<b>6</b>	<b>20</b>	<b>4</b>	<b>13</b>	<b>6</b>	<b>20</b>	<b>9</b>	<b>30</b>	<b>52</b>	<b>25</b>

Insgesamt werden in fast der Hälfte aller Teildatensätze (34) mit den o.g. drei Regressionsmodellen signifikant bessere Vorhersagen für die untersuchten Kartoffelproben bestimmt.

Dabei werden bei Rohprotein und Trockenmasse die höchste Anzahl signifikanter Unterschiede festgestellt (Abbildung 3-9). Auch hier werden mit der RR in den meisten Fällen günstigere NIRS-Schätzwerte ermittelt. Das ist gerade deshalb besonders wesentlich, weil diese beiden Hauptinhaltsstoffe eine wichtige Rolle in der Qualitätsbewertung spielen.



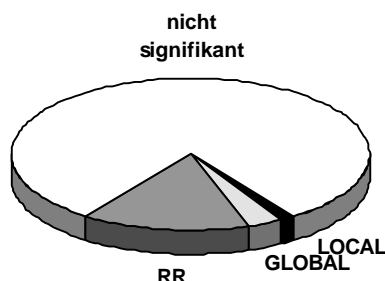
**Abb. 3-9** Prozentuale Verteilung der signifikant besseren Vorhersagen mit den 3 Auswertungsmodellen für die untersuchten Inhaltsstoffe

Für die einzelnen Zucker werden nur in wenigen Fällen mit den untersuchten Auswertungsmodellen bessere NIRS-Schätzwerte vorhergesagt. Diese NIRS-Schätzwerte sind aufgrund ihrer geringen Inhaltsstoffgehalte in der frischen Knolle (im Mittel  $< 0,3 \text{ g/100g}$ ) entsprechend fehlerbehaftet, so dass mit den vorgestellten Regressionsmodellen nur in einzelnen Teildatensätzen signifikant geringere Residuenbeträge erhalten werden (vgl.  $\text{RPD}_K$ -Werte). Mehr signifikante Unterschiede werden für die Vorhersage der Konzentrationen der red. Zucker bestimmt. Trotzdem bleiben die Vorhersagen der Zuckergehalte auch wegen der hohen SEPC-Werte unzureichend.

Die Vorhersage der Stärkegehalte kann mit den untersuchten Auswertungsmodellen kaum verbessert werden. Die Ursache dafür liegt in den großen Residuen der einzelnen Probenvorhersagen. Diese großen Residuenbeträge verhindern eine signifikante Unterscheidung zwischen den

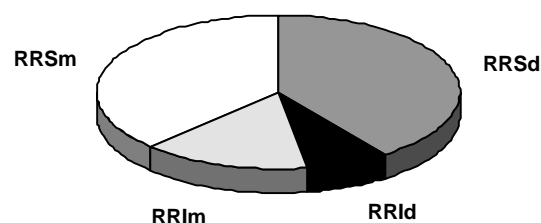
einzelnen Modellen und sind u.a. in der Wiederholbarkeit der Referenzanalytik begründet ( $r_w = 0,75 \text{ g/100 g}$ ).

Von den insgesamt 52 signifikant verbesserten Vorhersagen (25 % aller Vergleiche) entfallen dabei 40 auf RR (77 %), 8 auf GLOBAL (15 %) und 4 auf LOCAL (8 %) (Abbildung 3-10a).



**Abb. 3-10a**

Verteilung der nicht signifikant und der signifikant besseren Vorhersagen (alle 3 Auswertungsmodelle) bezogen auf alle möglichen paarweisen Vergleiche



**Abb. 3-10b**

Verteilung der 4 RR-Varianten bezogen auf alle signifikant besseren RR-Vorhersagen

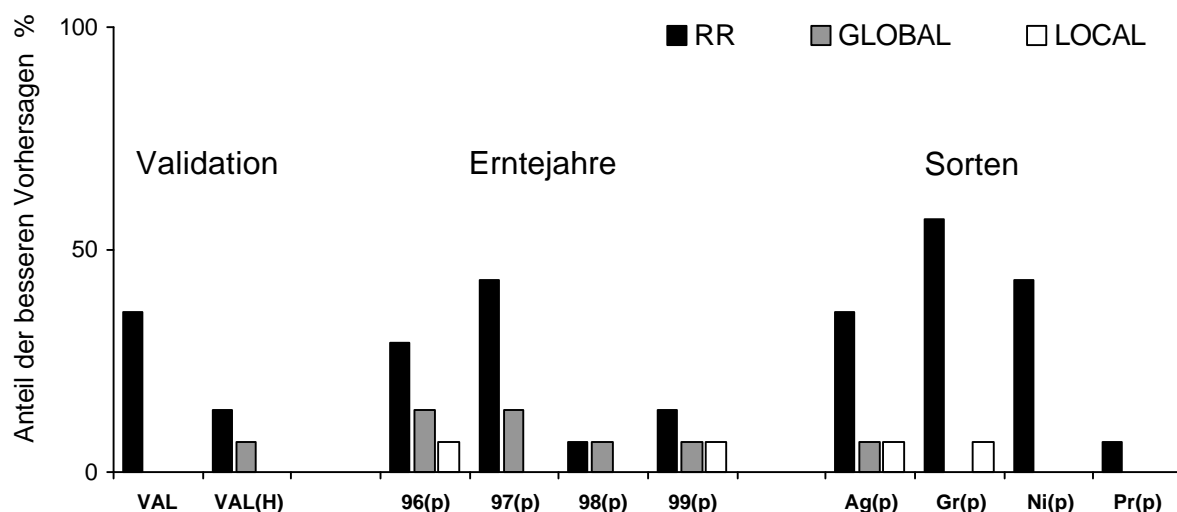
Diese 40 RR-Vorhersagen teilen sich auf die einzelnen RR-Varianten wie folgt auf:  $16 \times \text{RRSd}$  (40 %),  $15 \times \text{RRSm}$  (38 %),  $6 \times \text{RRId}$  (15 %) und  $3 \times \text{RRIm}$  (8 %) (Abbildung 3-10b). Damit sind in allen Fällen, bei denen die RR-Vorhersage besser als eine der beiden anderen Regressionsmodelle ist, sowohl die Differentiation (1. Ableitung) als auch die Mittelwertbildung der Absorptionswerte der Spektrenmatrix als gleichwertig einzuschätzen.

Drei Viertel dieser verbesserten RR-Vorhersagen werden von RRS gebildet. In den übrigen 9 Vorhersagen erreicht RRI keine wirklich gesteigerte Vorhersageleistung gegenüber dem entsprechenden RRS-Modell, sondern es werden (fast) identische SEP- bzw. SEPC-Werte bestimmt. Damit wird bestätigt, dass zwischen den jeweiligen RRS- und RRI-Varianten keine signifikanten Unterschiede feststellbar sind, und die quadratische Erweiterung der Inhaltsstoffmatrix keine Vorteile für die Vorhersage der untersuchten Kartoffelinhaltsstoffe bietet.

Nur GLOBAL gelingt es in einem Fall (96<sub>p</sub>, Stärke) gegenüber RR signifikant geringere Residuenbeträge vorherzusagen, während mit LOCAL in keinem der untersuchten Vergleiche verbesserte Schätzwerte möglich sind. Für die restlichen 69 Teildatensätze werden jedoch mit RR gegenüber den beiden anderen Auswertungsverfahren gleichwertige bzw. signifikant bessere NIRS-Schätzwerte berechnet.

Das LOCAL-Verfahren berechnet im Mittel die höchsten Residuen für die Schätzwerte der „kalibrationsfremden“ Proben. Damit bleibt festzustellen, dass anhand der durchgeführten Untersuchungen der Einsatz von LOCAL für die Vorhersage von „kalibrationsfremden“ Proben nicht geeignet ist.

Das Gesamtergebnis für die Validation und Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben ist in Abbildung 3-11 zusammengefasst. Dargestellt ist der prozentuale Anteil des jeweils signifikant besseren Auswertungsmodells für die untersuchten Datensätze.



**Abb. 3-11** Anteile der signifikant besseren Vorhersagen der untersuchten Teildatensätze mit RR, GLOBAL oder LOCAL für die Validation und die „kalibrationsfremden“ Proben der Erntejahre und Sorten in Prozent (alle Inhaltsstoffe)

Deutlich zu erkennen ist für die RR der hohe Anteil der verbesserten Vorhersageleistung für fast alle Datensätze. Sowohl in der Validation als auch für die Vorhersage von „kalibrationsfremden“ Proben verschiedener Erntejahre oder Sorten sind mit der RRS<sub>m</sub> oder RRS<sub>d</sub> geringere Schätzfehler zu erreichen und damit genauere Inhaltsstoffbestimmungen auch für nichtkalibrierte Proben möglich.

### 3.4 Untersuchungen zur Differenzierung von Kartoffel-Teilkollektiven (Varianzanalyse der NIRS-Vorhersagewerte)

Für die Untersuchungen von Kartoffel-Teilkollektiven anhand der Lagerungsdauer (8 und 16 Wochen) und verschiedener Düngungsstufen (0, 80, 120, 160 und 240 kg N/ha) werden NIRS-Schätzwerte mit Hilfe der Varianzanalyse (ANOVA) auf Unterschiede geprüft. Die NIRS-Schätzwerte, die dafür verwendet werden, werden mit den Modellen GLOBAL und RR auf Grundlage der Ergebnisse aus 3.1.1 für die jeweiligen Teildatensätze bestimmt. Tabelle 3-10 zeigt die genutzten Auswertungsverfahren für die entsprechenden Inhaltsstoffe der Kartoffelproben.

**Tab. 3-10** Übersicht der genutzten Auswertungsmodelle für die Vorhersage der NIRS-Schätzwerte zur varianzanalytischen Differenzierung

Modell	Tm	Stärke	Protein	Glucose	Fructose	Saccharose	red. Zucker
	RRS <sub>m</sub>	GLOBAL	RRS <sub>d</sub>	GLOBAL	GLOBAL	RRS <sub>m</sub>	GLOBAL

Alle NIRS-Schätzwerte, die für die Varianzanalyse eingesetzt werden, sind normalverteilt (SHAPIRO-WILK-Test). Die Varianzhomogenität (LEVEN-Test) ist gegeben, und es treten keine Zwischensubjekteffekte zwischen der Lagerungsdauer und den Düngungsstufen auf. Mit dem TUKEY-Test ( $\alpha = 0,05$ ) wird die varianzanalytische Differenzierung in homogene Untergruppen bestimmt.

### 3.4.1 Proben aus den Lagerungen nach 8 und 16 Wochen (1997 - 1999)

Tabelle 3-11 stellt die Ergebnisse der Differenzierung für die einzelnen Erntejahre der untersuchten Versuche Q und S dar. Dabei kennzeichnen die Buchstaben a, b und c die homogenen Untergruppen der NIRS-Schätzwerte.

Im Erntejahr 1997 wurden neben der Lagerung bei 8 °C alle Proben des Sortenversuches zusätzlich bei 6 °C über einen Zeitraum von 16 Wochen gelagert. Die NIRS-Messungen der beiden unterschiedlichen Lagerkollektive wurden parallel vorgenommen, so dass ein unmittelbarer Vergleich der Ergebnisse möglich wird.

**Tab. 3-11** Übersicht der varianzanalytischen Differenzierung der Lagerungsdauer der Erntejahre 1997 - 1999 für a) den Düngungsversuch und b) den Sortenversuch. Die Buchstaben a, b und c kennzeichnen homogene Gruppen der NIRS-Schätzwerte (Tukey-Test,  $\alpha = 0,05$ ); 0: (Wochen) Einlagerung, 8: (Wo) 1. Untersuchungstermin, 16: (Wo) Auslagerung, -: kein sig. Unterschied

a)	Wochen	Tm			Stärke			Protein			Glucose			Fructose			Sac			red. Z.		
		0	8	16	0	8	16	0	8	16	0	8	16	0	8	16	0	8	16	0	8	16
1997	Granola	-	-	-	a	b	a	ab	a	b	-	-	-	a	a	b	a	b	c	a	b	ab
1998	Agria	-	-	-	-	-	-	-	-	-	a	b	c	a	b	c	a	ab	b	a	a	b
	Granola	-	-	-	-	-	-	a	a	b	-	-	-	a	a	b	-	-	-	-	-	-
1999	Agria	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Granola	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
b)																						
1997	8 °C	Agria	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	a	ab	b	a	b	b	-	-	-
		Granola	-	-	-	-	-	-	-	-	a	a	b	a	a	b	a	b	b	a	a	b
		Nicola	-	-	-	-	-	a	a	b	a	ab	b	a	ab	b	a	b	ab	a	ab	b
		Provento	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	a	b	b	-	-	-
	6 °C	Agria	-	-	-	-	-	a	ab	b	-	-	-	-	-	-	ab	a	b	-	-	-
		Granola	-	-	-	-	-	a	ab	b	-	-	-	a	b	b	a	b	a	-	-	-
		Nicola	-	-	-	-	-	a	ab	b	-	-	-	-	-	-	a	b	c	-	-	-
		Provento	-	-	-	-	-	a	ab	b	a	b	b	a	b	ab	a	b	a	a	ab	b
1998		Agria	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ab	a	b
		Grandifolia	-	-	-	-	-	a	a	b	ab	a	b	b	a	b	a	a	b	a	a	b
		Granola	a	ab	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Nicola	a	a	b	-	-	a	b	b	a	a	b	a	a	b	a	a	b	a	a	b
1999		Agria	-	-	-	-	-	-	-	-	a	-	b	a	-	b	-	-	-	a	-	b
		Grandifolia	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Granola	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Nicola	-	-	-	-	-	a	-	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Wie aus anderen Publikationen bekannt ist (NEUHOFF, 2000; HERTOGE ET AL., 1997; KOLBE, 1996; MÜLLER, 1984; RICHARDSON ET AL., 1990), werden die Einflüsse der Lagerung insbesondere in den Veränderungen der Zuckergehalte deutlich. Obwohl nur eine sehr geringe Vorhersagegüte für die Zuckergehalte der NIRS-Bestimmung erreicht wird, ist mit den NIRS-Vorhersagewerten eine varianzanalytische Differenzierung möglich. So werden in beiden Versuchen für die Erntejahre 1997 und 1998 und fast allen Sorten (Ausnahme *Granola*) signifikante Unterschiede in den verschiedenen Zuckergehalten zwischen dem Zeitpunkt der Einlagerung

und dem Ende der Lagerung (nach 16 Wochen) berechnet. Für die Trockenmasse- und Stärkegehalte werden im wesentlichen keine Unterschiede ermittelt.

Ein geringfügig anderes Bild zeigt sich beim Rohproteingehalt für die Sorte *Nicola*. Proben dieser Sorte zeigen in allen 3 Jahren zum Ende der Lagerung hin einen Anstieg des Rohproteingehaltes. Diese Änderung des Rohproteingehaltes für Proben der Sorte *Nicola* ist in der kurzen Lagerdauer (s.a. Bundessortenliste) begründet.

Ganz anders verhält sich der Rohproteingehalt 1997 der 6 °C-Proben zu denen, die bei 8 °C aufbewahrt werden. Für alle 4 Sorten sind im Rohproteingehalt bei 6 °C deutliche Unterschiede im Verlauf der Lagerung zu registrieren.

Eine Differenzierung der einzelnen Untersuchungstermine über die Zuckergehalte während der Lagerdauer kann grundsätzlich anhand der gemessenen NIRS-Schätzwerte erreicht werden. Gleichzeitig verhindern die sorgfältig durchgeführten Lagerregime in den Kartoffeln größere Veränderungen, die NIR-spektrometrisch messbar sind.

Es gelingt in den hier durchgeführten Untersuchungen nicht, eine der untersuchten Kartoffelsorten aufgrund ihres stabilen Lagerungsverhaltens direkt zu präferieren. So zeigt *Agria* in allen 8 °C-Untersuchungen keinerlei signifikante Veränderungen für die wichtigen Inhaltsstoffe Trockenmasse, Stärke und Rohprotein. Ebenso zeigen die Sorten *Granola* und *Provento* (bis auf 3 Ausnahmen) fast keine differenzierbaren Unterschiede im Lagerungsverhalten.

### **3.4.2 Proben aus den Düngungsstufen 0, 80, 120, 160 und 240 kg N/ha (1997 - 1999)**

Die Tabellen 3-12a und b zeigen die Ergebnisse für die varianzanalytische Differenzierung der verschiedenen Düngungsstufen des Wiesengut-Düngungsversuches und des Sortenversuches zum Zeitpunkt der Einlagerung.

Wie aus anderen Untersuchungen bekannt (NEUHOFF, 2000), werden sowohl für *Agria* als auch für *Granola* im Wiesengut-Düngungsversuch der Erntejahre 1997 - 1999 teilweise Unterschiede zwischen den einzelnen Düngungsstufen nur für Trockenmasse, Stärke und Rohprotein bestimmt. Die Düngung zeigt damit für den Wiesengut-Düngungsversuch keine messbaren Auswirkungen auf den Gehalt der Zucker in der Knolle zum Zeitpunkt der Einlagerung.

Im Gegensatz zum Wiesengut-Düngungsversuch werden im Sortenversuch für die unterschiedlichen Düngungsstufen zum Zeitpunkt der Einlagerung zusätzlich zu den Unterschieden in Trockenmasse-, Stärke- und Rohproteingehalten stellenweise auch Unterschiede im Saccharosegehalt bestimmt. Diese Ergebnisse beziehen sich aber in den einzelnen Erntejahren auf unterschiedliche Sorten, so dass kein konkreter Einfluss der entsprechenden Düngungsstufen auf die untersuchten Proben ableitbar ist. Für die reduzierenden Zucker können keine Einflüsse varianzanalytisch differenziert werden.

Die Ergebnisse der hier vorgestellten Untersuchungen belegen, dass die Auswirkungen unterschiedlicher Rottemistgaben auf die untersuchten Probenkollektive für die Inhaltsstoffe Trockenmasse, Stärke und Rohprotein anhand der NIRS-Schätzwerte varianzanalytisch unterschieden werden können.

**Tab. 3-12a** Übersicht der varianzanalytischen Differenzierung der Düngungsstufen für die Erntejahre 1997 - 1999 des Düngungsversuchs (Q). Die Buchstaben a, b und c kennzeichnen die homogenen Gruppen der NIRS-Schätzwerte (TUKEY-Test,  $\alpha = 0,05$ ); 0: keine Düngung, 1: 80 kg N/ha, 2: 160 kg N/ha, 3: 240 kg /ha, -: kein signifikanter Unterschied

		Tm				Stärke				Protein				Glucose				Fructose				Sac				rZ			
		0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3
1997	Granola	a	b	bc	c	a	b	b	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1998	Agria	-	-	-	-	-	-	-	-	a	b	ab	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Granola	a	b	b	b	a	b	b	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1999	Agria	a	ab	bc	c	a	ab	bc	c	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Granola	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**Tab. 3-12b** Übersicht der varianzanalytischen Differenzierung des Sortenversuchs. 0: keine Düngung, 1: 120 kg N/ha, 2: 240 kg /ha

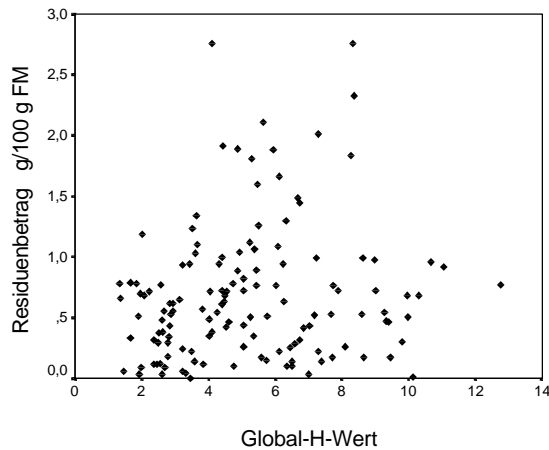
		Tm			Stärke			Protein			Glucose			Fructose			Sac			rZ		
		0	1	2	0	1	2	0	1	2	0	1	2	0	1	2	0	1	2	0	1	2
1997	Agria	a	b	c	a	b	c	a	b	b	-	-	-	-	-	-	a	b	b	-	-	-
	Granola	a	b	c	a	b	c	a	b	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Nicola	a	b	c	a	b	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	a	ab	b	-	-	-
	Provento	a	b	b	a	b	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1998	Agria	a	b	b	a	b	b	a	b	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Grandifolia	a	b	c	a	b	c	a	b	b	-	-	-	-	-	-	a	b	b	-	-	-
	Granola	a	b	b	a	b	b	a	b	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Nicola	a	a	b	a	a	b	a	b	b	-	-	-	-	-	-	a	b	c	-	-	-
1999	Agria	a	ab	b	a	ab	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Grandifolia	a	b	b	a	b	b	a	b	b	-	-	-	-	-	-	a	ab	b	-	-	-
	Granola	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Nicola	a	a	b	a	a	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

### 3.5 Ergebnisse zur Untersuchung der Korrelationen zwischen Globel-H-Werten und Residuenbeträgen

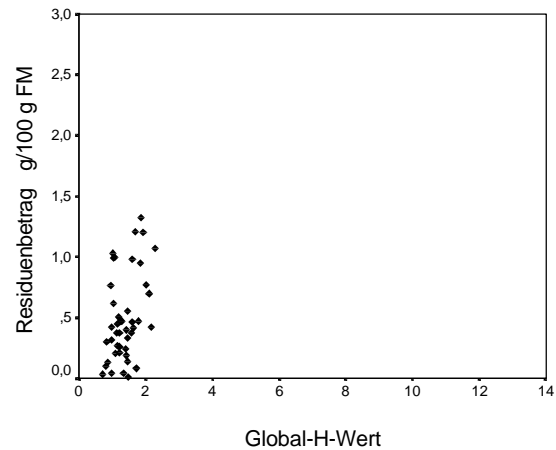
Bei der Untersuchung eines möglichen unmittelbaren Zusammenhanges zwischen GH-Werten und den Schätzfehlern von Validations- und „kalibrationsfremden“ Proben (2.6) werden u.a. die in Abbildungen 3-12a und b gezeigten Streudiagramme erhalten. Abbildung 3-12a stellt die GH-Werte der Vorhersagen der „kalibrationsfremden“ Proben des Erntejahres 1996 (Trockenmasse) in Abhängigkeit zu den entsprechenden Residuenbeträgen dar (Korrelationskoeffizient  $r_p = 0,15$ ). Dabei wird die Probe mit dem höchsten GH-Wert (GH = 12,8) mit einem zufriedenstellenden Residuum von 0,77 g/100 g vorhergesagt (MPLSR), während teilweise Proben mit GH = 4 bis 8 das Maximum der Residuenbeträge erreichen (2,8 g/100 g).

Abbildung 3-12b zeigt das Streudiagramm für die Residuenbeträge der Probenvorhersagen des Erntejahres 1998 (Trockenmasse, MPLSR). Hier liegen alle „kalibrationsfremden“ Proben weniger als 3 GH-Einheiten vom Zentrum der Kalibrationsproben (im mehrfaktoriellen Raum)

entfernt und weisen insgesamt wesentlich geringere Residuenbeträge (max. 1,3 g/100 g) auf. Aufgrund der deutlich geringeren Spannen für die Residuenbeträge und GH-Werten wird ein  $r_p = 0,42$  erreicht. Ein solcher Wert reicht jedoch nicht aus, einen Zusammenhang zwischen hohen GH-Werten und hohen Residuenbeträgen zu bestätigen (SACHS, 1999).



**Abb. 3-12a**



**Abb. 3-12b**

Korrelation zwischen GH-Werten und Residuenbeträgen für **a)** Erntejahr 1996 ( $r_p = 0,15$ ) und **b)** Erntejahr 1998 ( $r_p = 0,42$ ); Trockenmasse, MPLSR

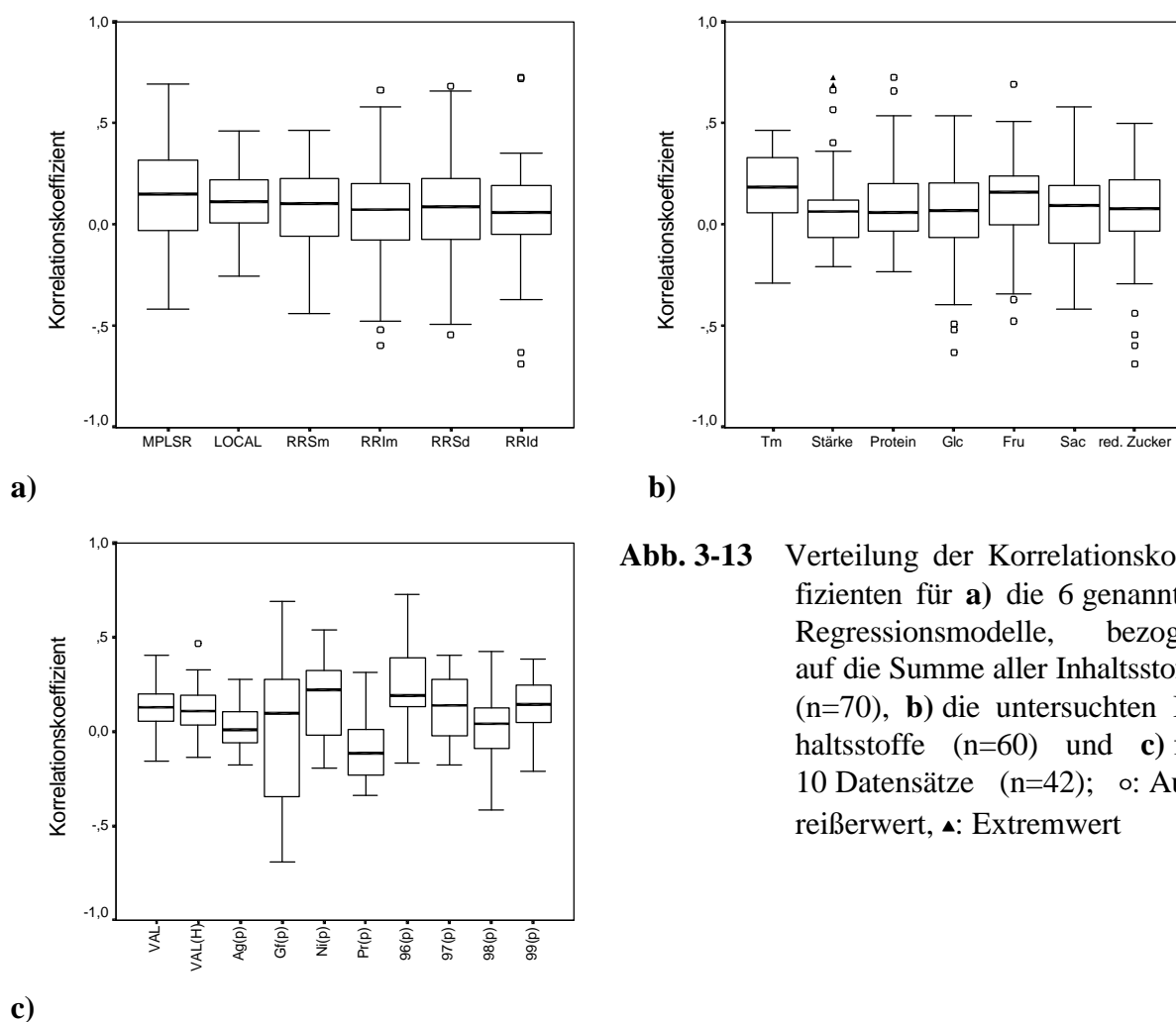
Werden die Häufigkeitsverteilungen der Korrelationskoeffizienten aller Validations- und Vorhersagedatensätze und Auswertungsmodelle ( $n = 420$ ) mittels Boxplot-Darstellungen ausgewertet, so wird deutlich, dass, von wenigen Teildatensätzen ausgenommen (z.B. 1996, Rohprotein,  $r_p = 0,73$ ), für die überwiegende Mehrheit der Datensätze Korrelationskoeffizienten zwischen  $-0,1$  und  $0,5$  (für alle Regressionsmodelle) erreicht werden (Abbildung 3-13a).

Eine ähnliche Verteilung der Korrelationskoeffizienten wird beobachtet, wenn diese für die einzelnen Auswertungsmodelle nach Inhaltsstoffen differenziert werden (Abbildung 3-13b). Die Häufigkeitsverteilungen zeigen bis auf ganz wenige Ausnahmen keinerlei Zusammenhänge zwischen GH und Residuenbetrag einer Kartoffelprobe.

Die Häufigkeitsverteilungen der Korrelationskoeffizienten bezogen auf die einzelnen Datensätze sind exemplarisch in Abbildung 3-13c für die MPLSR dargestellt. Zwar sind zwischen den einzelnen Datensätzen unterschiedliche Ergebnisse in der Verteilung der Korrelationskoeffizienten erkennbar, im Mittel kann aber ein Zusammenhang zwischen GH-Wert und Residuum der Vorhersagewerte für die untersuchten Proben ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass der GH-Wert als Abstandsmaß für die hier untersuchten Kartoffelproben keinen geeigneten Parameter darstellt, um die Zuverlässigkeit einer Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben zu beurteilen.





**Abb. 3-13** Verteilung der Korrelationskoeffizienten für **a)** die 6 genannten Regressionsmodelle, bezogen auf die Summe aller Inhaltsstoffe ( $n=70$ ), **b)** die untersuchten Inhaltsstoffe ( $n=60$ ) und **c)** für 10 Datensätze ( $n=42$ ); ○: Ausreißerwert, ▲: Extremwert

## 3.6 Praktischer Einsatz der NIRS-Methode zur Kartoffeluntersuchung

### 3.6.1 NIRS-Analysen unmittelbar an den Kulturen; Folgerungen für entsprechende Bewertungen vor Ort

Die Auswertung der Vorernteuntersuchung 1998 zeigt, dass ca. 4 Wochen vor dem eigentlichen Erntetermin mit der beschriebenen Methode reproduzierbare NIRS-Messungen an Kartoffelhomogenaten durchgeführt werden können (2.7.1). Das erzeugte Homogenat unterscheidet sich makroskopisch nicht von Kartoffelproben nach der Ernte oder während der Lagerung und ist für die NIR-spektrometrische Messung im Hinblick auf die Sedimentation ausreichend stabil.

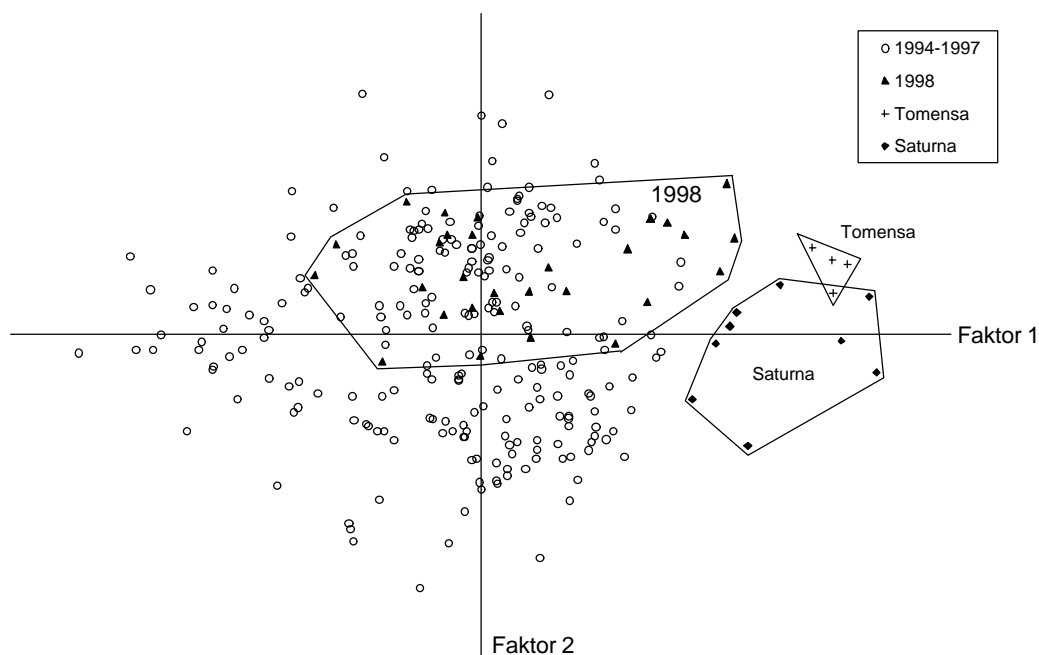
Im Sommer 1999 wurden ebenfalls reproduzierbare NIRS-Messungen an Kartoffelproben durchgeführt. Mit jeweils 5 Spektren an acht verschiedenen Untersuchungsterminen 4 - 12 Wochen vor der Ernte werden RMS-Werte kleiner 1200 (Limit < 1500) bestimmt (Tabelle 7-10, Anhang). Damit sind NIRS-Messungen während des Wachstums der Knollen und vor dem geplanten Erntetermin methodisch möglich. Die so gewonnenen Informationen über die Inhaltsstoffgehalte erlauben evtl. dann schon vor der Ernte „Prognosen“ für die inhaltsstoffliche Qualität der Kartoffel (auch im Bezug auf die Lagerung).

### 3.6.2 Erfahrungen in der Wareneingangskontrolle eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebs

Die Kontrollen erfolgten in den Räumen der Wareneingangskontrolle eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes innerhalb eines Tages. Dabei wurde die Messeinrichtung (Spektrometer mit Datenauswerteeinheit und Homogenisierer) vor Ort aufgebaut und die Probenvorbereitung mit anschließender NIR-spektrometrischer Messung durchgeführt. Die Vorbereitung und Messung der einzelnen Proben geschah im gleichen Zeitraum wie die Bestimmung des Unterwassergewichtes der Knollen (Dichte, Stärkegehalt) oder die Vorbereitung des Presssaftes mittels eines handelsüblichen Entsafters für die Zuckerbestimmung anhand von Blutzucker-Messstäbchen.

Die Voraussetzungen und die Ergebnisse der Validation für die Schätzfunktionen der genutzten, globalen Kalibration (QS4-8) sind in Tabelle 7-11 (Anhang) genannt. Die NIRS-Schätzwerte und die referenzanalytischen Werte der untersuchten 13 „sortenfremden“ Proben aus der Wareneingangskontrolle sind in Tabelle 7-12 (Anhang) aufgeführt.

Mehr als 95 % dieser gemessenen NIRS-Schätzwerte liegen innerhalb der ermittelten analytischen Sicherheit von  $\pm 2$  SEP der bestehenden Kalibrationen, obwohl die beiden untersuchten Sorten *Tomensa* und *Saturna* nicht im Kalibrationskollektiv enthalten sind. Zusätzlich liegen die referenzanalytisch bestimmten Trockenmasse- und Stärkegehalte der *Tomensa*-Proben außerhalb der kalibrierten Konzentrationsspannen.



**Abb. 3-14** Lage der Spektrenpunkte im zweifaktoriellen Raum (Hauptkomponenten 1 und 2) für *Tomensa* und *Saturna* sowie für den Kalibrationsdatensatz QS4-8

Die Abbildung 3-14 zeigt anhand der Hauptkomponenten 1 und 2 die Lage der Spektrenpunkte für die Proben der Sorten *Tomensa* und *Saturna* im Vergleich zu den Spektrenpunkten des Kalibrationsdatensatzes QS4-8. Die Spektrenpunkte der Proben des Erntejahres 1998 sind zusätzlich hervorgehoben. Deutlich ist die Randlage der Proben aus der Wareneingangskontrolle zu den übrigen Proben des Kalibrationsdatensatzes QS4-8 erkennbar. Das zeigt, dass diese Proben noch unzureichend von der bisherigen Kalibrationsgrundlage erfasst und repräsentiert

werden. Alle Proben aus der Wareneingangskontrolle besitzen Global-H-Werte kleiner als 3,2 und sind damit keine charakteristischen, spektralen Ausreißer.

Die Untersuchungen verdeutlichen, dass der Einsatz der entwickelten NIRS-Methode in der Wareneingangskontrolle eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes möglich und erfolgreich sein kann. In kurzer Zeit können die wesentlichen Inhaltsstoffgehalte mit hinreichender Sicherheit bestimmt werden. Dabei entspricht die Genauigkeit der NIR-spektrometrischen Zuckergehaltsbestimmungen weitestgehend der Messunsicherheit des Schnelltests mit den Blutzucker-Teststäbchen für den Kartoffelpresssaft.

## 4 Diskussion

### 4.1 Vergleich der erreichten Methodenleistung für Kartoffelproben aus sechs Erntejahren (1994 - 1999) mit Ergebnissen aus den Jahren 1994 - 1996

Wird die Methodenleistung zwischen den beiden unterschiedlichen Kalibrationsdatensätzen 1994 - 1996 und 1994 - 1999 anhand der RPD-Werte verglichen, so wird eine verbesserte Leistungsfähigkeit der Schätzfunktionen 1994 - 1999 für die Bestimmung der Trockenmasse (RPD: +0,6) und der Rohproteingehalte (RPD: +0,7) ermittelt (HARTMANN, 1998). Für die Bestimmung des Stärkegehaltes ist die Erweiterung der Kalibrationsgrundlage mit einer erneuten Reduzierung der Methodenleistung verbunden (RPD: -1,1), deren Ursache schon beschrieben wurde (3.1.1.1). Dennoch sind für die Proben über alle Erntejahre und Sorten hinweg befriedigende Schätzwerte zu erwarten.

Schon zu Beginn der Methodenentwicklung wurde nur eine vergleichsweise geringe Präzision bei der Vorhersage der verschiedenen Zuckergehalte erreicht. Auch die Erweiterung des Kalibrationskollektives mit ca. 200 Kalibrationsproben hat die Qualität der Schätzwerte für diese Minorkomponenten weiter geringfügig verschlechtert (RPD: -0,1 bis -0,9). So sind insbesondere die vorhergesagten Saccharosegehalte nach wie vor unzureichend. Im Gegensatz zu den Ergebnissen und Schlussfolgerungen von HARTMANN (1998) kann für die Summe reduzierender Zucker (Glucose und Fructose) weder mit den SEP- noch mit den RPD-Werten eine verbesserte Vorhersageleistung nachgewiesen werden, sondern mit dieser Schätzfunktion über alle 6 Erntejahre hinweg werden noch nicht einmal ausreichende Leistungswerte ( $RPD < 2$ ) bestimmt.

Mit den beschriebenen Ergebnissen sind aufgrund der sehr geringen absoluten Konzentrationen, der wasserreichen Matrix und einzelner methodenspezifischer Parameter (z.B. Reflektionsmessung) die methodischen Grenzen der Zuckerbestimmung für frische Kartoffeln erreicht. Dies steht auch im Einklang mit Ergebnissen aus NIRS-Untersuchungen an Kartoffeln von WEBER ET AL. (1996) und SCANLON ET AL. (1999).

Durch die Hinzunahme von drei Erntejahren und einer neuen Sorte wird jedoch die Robustheit der Methode insgesamt verbessert. Schon HARTMANN (1998) berichtete für die Erweiterung der Kalibrationsgrundlage mit Proben des Erntejahres 1996 (3 neue Sorten) von einer reduzierten Vorhersageleistung gegenüber den Schätzfunktionen 1994 - 1995 (nur *Granola*). Lediglich für die Vorhersage der Rohproteingehalte werden dort niedrigere SEP-Werte beschrieben. Die hierbei als Ursache genannten gegenläufigen Effekte (Verlust an Spezifität der Kalibrationsfunktionen und Aufwertung der verfügbaren Information) gelten grundsätzlich auch für die erweiterten Datensätze 1994 - 1999. Gerade der Verlust an Spezifität wirkt sich auf die Vorhersage des Stärke- oder Zuckergehaltes gravierend aus, während die Bestimmung der Trockenmasse- und Rohproteinkonzentrationen durch die erweiterte spektrale Information verbessert wird.

Die Differenzierungen unterschiedlicher Kartoffelqualitäten sind nur (wie bei HARTMANN, 1998) zum Teil möglich, da die bestehende Präzision der NIRS-Methode bislang nicht ausreicht, alle Stufen der Veränderungen von Rottemistdüngung oder Lagerdauer zuverlässig gegeneinander abzugrenzen. Nur Extreme der einzelnen Versuchsparameter (z.B. höchste und

niedrigste Düngungsstufe, Einlagerung und Auslagerung) können fast immer anhand der Trockenmasse-, Stärke- oder Zuckergehalte sicher unterschieden werden. Die Lagerungskontrollen gelingen weiterhin trotz der verringerten Leistungsfähigkeit für die reduzierenden Zucker.

Damit ist die vorgestellte NIRS-Methode grundsätzlich für die Kontrolle der Trockenmasse- oder Rohproteingehalte von Lagerkollektiven geeignet. Insgesamt ist die erreichte Methodenleistung bislang nur für große Qualitätsunterschiede oder -schwankungen (starke physiologische Aktivität, etc.) einsetzbar, wobei ein Teil dieser messbaren Unterschiede sich auch in äußerlich sichtbaren Veränderungen der Knollen zeigt (Keimentwicklung, Verlust der Festigkeit durch Transpiration, etc.).

## **4.2 Vergleich der geprüften Kalibrationsmodelle bei der Vorhersage „kalibrationsfremder“ Kartoffelproben**

Die Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben ist ein schwieriges Unterfangen und im allgemeinen abzulehnen, da sie den analytischen Grundsätzen der NIR-Spektrometrie widerspricht. So wird versucht, von bestehenden Angaben auf „unbekannte“ Proben zu schließen, die in vielen Fällen spektral als „Ausreißer“ zum eingesetzten Kalibrationsdatensatz zu bewerten sind. Die von der Validation her bekannte Methodensicherheit gilt für solche Schätzwerte nicht.

In der Praxis treten aber Probleme oder Fragestellungen auf, bei denen eine Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben durchaus notwendig erscheint. So können u.a. Proben einer neuen Ernte, einer neuen oder unbekannten Sorte, aus veränderten Anbaubedingungen, etc. zu beurteilen sein, ohne ausreichend Gelegenheit zur Rekalibration zu haben (SCANLON ET AL., 1999; DARDENNE, 1996). Daneben ist es kostspielig oder zeitlich zu aufwendig, die möglichen oder scheinbaren Einflüsse unterschiedlicher Kollektive oder Herkünfte ausreichend oder rechtzeitig in eine existierende Kalibration aufzunehmen.

Die genannten Einflüsse der Proben auf die vorgestellte Auswertung sind mit den H-Werten allein nicht zu erkennen oder zu beurteilen. Wie die Untersuchungen gezeigt haben, liegen viele der „kalibrationsfremden“ Proben nicht allzu weit von den Kalibrationsdatensätzen entfernt (mittlere GH-Werte zwischen 1,2 bis 5,8, mittlere NH-Werte zwischen 0,4 bis 3,6). Doch trotz der spektralen Nähe dieser „kalibrationsfremden“ Proben zum jeweiligen Kalibrationsdatensatz (z.B. 98<sub>P</sub>, Ag<sub>P</sub>), sind für die Vorhersage neben relevanten Bias-Fehlern hohe, zufällige Abweichungen (SEPC-Werte) von der bekannten Methodensicherheit zu beobachten (Tab. 7-8, Anhang).

Der MPLS-Algorithmus ist prinzipiell weniger geeignet „kalibrationsfremde“ Proben vorherzusagen, da die zu berechnenden Schätzfunktionen sehr stark an das Kalibrationskollektiv angepasst werden. Damit wird die Vorhersagesituation gerade für die Proben schwieriger, die nur wenige Gemeinsamkeiten mit den Kalibrationsproben aufweisen. Dagegen besitzen die beiden Auswertungsverfahren der Einzelprobenkalibration (LOCAL) oder der RR im Vergleich zur globalen MPLS-Kalibration GLOBAL günstigere Voraussetzungen für die Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben.

Jedoch können die von verschiedenen Autoren (BERZAGHI ET AL., 2000; SHENK ET AL., 1997; SINNAEVE ET AL., 1994; BARTON ET AL., 2000; DARDENNE und WELLE, 1998; DING ET AL., 1999 und NÆS ET AL., 1990) beschriebenen, verbesserten Vorhersagen mit LOCAL für die vorliegenden Proben nicht bestätigt werden, denn im Vergleich zu den beiden anderen Auswer-

tungsverfahren schneidet LOCAL für die Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben am schlechtesten ab. Offensichtlich sind die bestehenden Kriterien unzureichend für die Auswahl der jeweiligen Kalibrationsproben (H-Werte) für das hier untersuchte Kollektiv der „kalibrationsfremden“ Proben. Da die Kalibrationsproben über ihre spektrale Ähnlichkeit (Mahalanobisdistanz) zu der „unbekannten“ Probe ausgewählt werden, sind auch vergleichbare Ergebnisse wie für die Korrelationsuntersuchungen zwischen H-Wert und Residuenbetrag zu erwarten, bei denen ein direkter Zusammenhang für die geprüften Proben nicht nachweisbar ist. Folglich ist auch bei der Vorhersage mit LOCAL nicht mit geringeren Schätzfehlern zu rechnen. Inwieweit die Größe der vorhandenen Spektrendatenbank zur Auswahl der Kalibrationsproben für die untersuchte Fragestellung ausreichend ist, ist an dieser Stelle nicht abschließend zu beantworten, da die berichteten, erfolgreichen Ergebnisse mit anderen Probenmaterialien (Maissilage, Heu, Getreide, Tiermehl, etc.) und mit weitaus mehr Proben (800 bis 6600 Einzelspektren) erhalten wurden. Dennoch lässt sich aus Ergebnissen dieser Untersuchungen ableiten, dass nur bei einer wesentlich größeren Probenzahl (ca. 800 - 1000 Proben) verbesserte Schätzwerte (gegenüber den beiden anderen Auswertungsmodellen) erreicht werden. Bei solchen großen Probenzahlen besteht dann die Möglichkeit, dass der Vorteil der angepassten Kalibrationsdatensätze in der Vorhersage zum Tragen kommt.

Mit der Möglichkeit der Differentiation der Spektrenmatrix (1. Ableitung) innerhalb des erweiterten RR-Softwareprogramms sind fast die Hälfte aller signifikant besseren Vorhersagen gebildet worden. Die gelungene Erweiterung der Spektrenmatrix mit quadratischen Termen (RRS) für Trockenmasse oder Rohprotein belegt, dass sowohl nicht-lineare Einflüsse innerhalb der spektralen Daten berücksichtigt werden, die mit einer linearen Auswertung nur unzureichend erfasst werden (MILLER, 1993), als auch nicht-lineare Zusammenhänge in die Auswertung integriert werden können. Vergleichbare Ergebnisse werden von PEIRIS ET AL. (1998B) berichtet, bei denen der Gehalt an löslicher Trockensubstanz in Verarbeitungstomaten mit einem nicht-linearen Neuronalen Netzwerk besser vorhergesagt werden konnte als mit MLR oder PLS. Dagegen zeigt die Erweiterung der Inhaltsstoffmatrix mit nicht-linearen Termen (RRI) in den paarweisen Vergleichen zwischen den einzelnen RR-Varianten für die hier untersuchten Teildatensätze keine signifikanten Unterschiede zu den Residuenbeträgen der entsprechenden RRS-Varianten. In ergänzend durchgeführten faktoranalytischen Untersuchungen der quadratisch erweiterten Inhaltsstoffmatrix konnten ebenfalls keine nicht-linearen Zusammenhänge zwischen den geprüften Inhaltsstoffen beobachtet werden.

Bislang sind für die RR-Vorhersagen von frischen Kartoffelproben noch keine „optimalen“ Kalibrationsvoraussetzungen ableitbar, sondern in Abhängigkeit des Datensatzes müssen alle möglichen Einstellungen der einzelnen Kalibrationsparameter geprüft werden. Gerade die sehr unterschiedliche Anzahl und Eigenschaften der Proben (Sorten, Erntejahre, Lagerung, etc.) in den Kalibrationsdatensätzen machen jeweils eine individuelle Anpassung erforderlich (BAUGHMAN ET AL., 1993). Durch das Simplex-Optimierungsverfahren mit variabler Schrittweite besteht die Möglichkeit, in kurzer Zeit die geeigneten Werte der Kalibrationsparameter für die Berechnung der RR-Schätzfunktion anhand von Validationsproben oder mit Hilfe der Kreuzvalidation zu ermitteln, und so die geschaffenen Optimierungsoptionen der RR-Auswertung voll zu nutzen. Inwieweit diese Optimierung für die Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben wesentlich oder notwendig ist, kann prinzipiell nicht beantwortet werden, da die vorherzusagenden Proben in den meisten Fällen nicht die (spektralen) Eigenschaften des Kalibrationsda-

tensatz besitzen. So besteht durchaus die Möglichkeit, dass eine Optimierung der RR-Schätzfunktion zu höheren Schätzwertfehlern bei den „unbekannten“ Proben führt.

Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen zeigt die RR in den vorliegenden Ergebnissen vor allem verbesserte Schätzwerte bei Trockenmasse- und Rohproteingehalten aufgrund der systematischen Erweiterung der Kalibrationsgrundlage und der Optimierung der RR-Auswertung. Die Schätzwerte für die reduzierenden Zucker sind dagegen nur unwesentlich günstiger und führen nicht zu den erwarteten Verbesserungen der Methodenleistung. Dennoch bleiben die grundlegenden Vorteile der RR gerade bei Komponenten mit ausgeprägter Multikollinearität zwischen Regressoren (Wellenlänge) und Regressanten (Inhaltsstoffkonzentrationen) bestehen und sind deshalb auch für die Hauptinhaltsstoffe frischer Kartoffelproben vollständig nutzbar.

### 4.3 Folgerungen für den Einsatz der NIR-Spektrometrie bei der Untersuchung von Kartoffelinhaltsstoffen (z.B. Qualitätsbewertung)

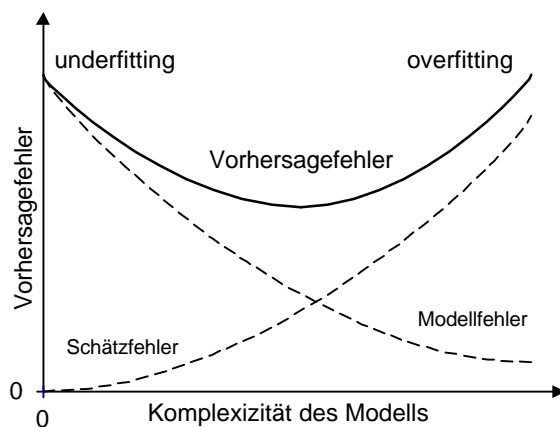
Die hier beschriebene NIRS-Methode ergänzt in bestimmten Teilbereichen der Kartoffeluntersuchungen die Routineanalytik sinnvoll oder ersetzt sie sogar weitestgehend. Gerade bei großen Serienkontrollen, in denen zu definierten Zeitpunkten Messwerte schnell ermittelt werden müssen (Züchtung, Lagerungs- und Anbauuntersuchungen, etc.), oder Routinekontrollen hat sich die NIRS-Methode bewährt. Durch die ständige Prüfung der spektralen Eigenschaften ist es schon bei der Aufnahme der Spektren möglich, Einordnungen zu bestimmten Fragestellungen vorzunehmen. So können diese neuen Proben u.a. unmittelbar für die Erweiterung der Kalibrationsgrundlage dienen oder Sorten identifiziert werden sowie charakteristische Abweichungen oder Auffälligkeiten im Inhaltsstoffprofil erkannt und bewertet werden. Nach einer geeigneten Beurteilung der sofort verfügbaren NIRS-Schätzwerte besteht dann die Möglichkeit entsprechende Maßnahmen z.B. für die Auswahl, Weiterverarbeitung oder Lagerung zu treffen.

SCANLON ET AL. (1999) berichtet über Ergebnisse aus Untersuchungen, die über einen Zeitraum von 2 Jahren mit den Sorten *Russet Burbank* und *Shepody* durchgeführt wurden. Dabei wurden Kartoffelscheiben in Reflektion gemessen und eine Kalibration für Trockenmasse und das spez. Gewicht entwickelt. Mit SEP-Werten von 1,3 - 1,5 g/100 g FM bleibt die Leistungsfähigkeit dieser Methode jedoch deutlich hinter den hier dargestellten Ergebnissen zurück. Die Vorhersage der reduzierenden Zucker gelingt mit diesem Kollektiv ebenfalls nur unzureichend und ist aus der Sicht der Autoren für eine Anwendung in der industriellen Kartoffelverarbeitung ungeeignet. Diese Befunde stehen im Widerspruch zu Ergebnissen anderer Untersuchungen an Kartoffelscheiben (MEHRÜBEOGLU und COTÉ, 1997), sind aber aufgrund der Problematik der NIRS-Untersuchung an Kartoffelscheiben nachvollziehbar (HARTMANN, 1998). Eigene Untersuchungen zeigen, dass der praktische Einsatz der vorgestellten NIRS-Methode in der Wareneingangskontrolle der kartoffelverarbeitenden Industrie sinnvoll sein kann.

Im Gegensatz zu den hier vorgestellten Einflüssen der Erntejahre sind mit den Proben von SCANLON ET AL. (1999) exemplarisch für die untersuchten Erntejahre 1994 und 1995 Vorhersagen „kalibrationsfremder“ Proben ohne wesentliche Einschränkung der Methodenleistung möglich. Allerdings werden irgendwelche anderen Unterschiede zwischen den beiden Sorten ebenfalls nicht beschrieben, und die Autoren konnten auch keinen Einfluss der Lagerungsdauer (bis 8 Monate) oder der Lagertemperatur (2 - 8 °C) auf die Schätzfunktionen oder Methodenentwicklung ermitteln.

Häufig werden die Einflüsse, die aus der biologischen Variabilität der Erntejahre und Sorten resultieren, durch die relativ geringe Anzahl wirklich unterschiedlicher Kalibrationsproben zu Beginn kompensiert oder nicht beobachtet (HARTMANN, 1998). So berichtet auch YOUNG ET AL. (1995) von keinen signifikanten Unterschieden zwischen den Kartoffelsorten *Estima*, *Record* und *Russet Burbank* und zwischen *Maris Piper* und *Cara* (alles getrocknete Proben) für die Bestimmung von Stickstoffgehalten in Blatt-, Stängel- und Knollenproben in einem Untersuchungszeitraum von 3 Jahren. Gerade mit getrocknetem Probenmaterial stellen Teilchenform und -größe zusätzlich wichtige Faktoren bei der Aufnahme der NIR-Spektren dar und können daher andere Einflussgrößen überlagern. Erst durch die Hinzunahme weiterer Jahrgänge und Sorten (wie hier vorgestellt) können bei schon stabilen und zuverlässigen Vorhersagen die negativen Einflüsse der biologischen Schwankungsbreiten beobachtet werden (u.a. MIYAMOTO und KITANO, 1995). Auch KATAYAMA ET AL. (1996) belegen dieses eindrucksvoll an Kalibrationen von Süßkartoffeln aus 3 aufeinanderfolgenden Erntejahren. Die jeweiligen Schätzfunktionen der einzelnen Erntejahre zeigen dort auch eine bessere Schätzgenauigkeit als die Schätzfunktionen über den gesamten Untersuchungszeitraum.

Durch die laufende Erweiterung der Kalibrationsgrundlage mit Proben unterschiedlichster Eigenschaften verbessert sich zum einen die Robustheit der NIRS-Methode (MIYAMOTO und KITANO, 1995; GUTHRIE ET AL., 1998), zum anderen steigt aber auch die Komplexität des Kalibrationsmodells (z.B. Zahl der Hauptkomponenten; DARDENNE, 1996). Die Abbildung 4-2 zeigt schematisch die Abhängigkeit des Vorhersagefehlers von der Komplexität des Kalibrationsmodells (NÆS ET AL., 1986). Dabei setzt sich der (vereinfachte) Vorhersagefehler aus dem Fehler des Kalibrationsmodells (z.B. wenige Proben mit entsprechender Messunsicherheit) und dem Schätzfehler der Regressionsfunktion zusammen.



**Abb. 4-1** Einfluss des Modell- und Schätzfehlers der Regression auf die Vorhersageleistung einer Schätzfunktion bei wachsender Komplexität des Kalibrationsmodells  
(Schema nach NÆS ET AL., 1986)

Bei wenigen Proben entsteht mit einem Kalibrationsmodell ein „underfitting“ gerade durch die geringe Zahl der Proben, die mit großen Schätzfehlern behaftet sind. Nimmt die Komplexität des Modells durch (zu)viele Hauptkomponenten zu, die aufgrund einer Vielzahl unterschiedlicher Proben entwickelt werden, steigt in der Regel der Vorhersagefehler (nach einem Minimum) wieder an („overfitting“; s.a. URBAN, 1996). Jetzt dominiert der Schätzfehler der Regressionsfunktion durch die unterschiedlichen Einflüsse wie Erntejahr, Sorte oder Standort.

Alle Ergebnisse werden durch Auswertungen von HARTMANN (1998) grundsätzlich bestätigt. Erst die Hinzunahme von weiteren Proben verschiedener Erntejahre und Sorten zeigt die Variabilität des untersuchten Kollektivs. Ergebnisse vergleichbarer Untersuchungen an Ananasfrüchten und Melonen (GUTHRIE ET AL., 1998) oder Pfirsichen (PEIRIS ET AL., 1998A) stützen



die hier getroffenen Aussagen. In gleicher Weise unterstreichen die Befunde von Untersuchungen an getrockneter Maissilage (mehr als 1800 Proben) über einen Zeitraum von 10 Jahren (1986 - 1996) zusätzlich die hier dargestellten Ergebnisse (DARDENNE, 1996). So wurde bei der Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben einzelner Erntejahre deutlich, dass nur mit umfangreichen Kalibrationsdatensätzen (mehrere Erntejahre) die Vorhersage der Proben „kalibrationsfremder“ Erntejahre verbessert erfolgen kann.

Anhand aller bisherigen Ergebnisse besitzen die NIRS-Zuckergehalte von frischen Kartoffeln einen orientierenden Charakter für die Beschreibung der Qualität. In geeigneten Fällen sind halbquantitative Aussagen, wie wenig oder wie viel Zucker enthalten ist oder die Prüfung von Mindestbedingungen (Grenzwerten) bei der Verarbeitung zu Trockenprodukten oder Frittierware möglich (WEBER ET AL., 1996; HAASE ET AL., 1999). Vergleichbare Konzepte sind Grundlage der NIRS-Methodenentwicklungen für säurereiche Satsumas (Citronensäuregehalt; MIYAMOTO ET AL., 1998), für eine vierstufige Reifebewertung von Kiwifrüchten (Brix-Wert; OSBORNE ET AL., 1999) und für den Reifungsgrad von Papayas (Sensorik; GREENSIL und NEWMAN, 1999) vor.

#### **4.4 Folgerungen für die Eignung der geprüften Sorten zum Kartoffelanbau im Organischen Landbau („Optimierungsstrategien“) im Vergleich mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen der DFG-Forschergruppe**

Anhand der mehrjährigen Ergebnisse hat sich erneut bestätigt, dass lagerfähige Sorten, die unter den Bedingungen des Organischen Landbaus erzeugt werden, anhand der NIRS-Daten ermittelt und gleichzeitig von den weniger lagerfähigen Sorten unterschieden werden können. Wesentlich ist dabei, dass diese Befunde (zur Charakterisierung von Lagerungen, Sortenwahl und Düngungsintensität) durch die Daten aus den konventionellen Untersuchungen der DFG-Partner bestätigt werden (NEUHOFF, 2000; HARSAWARDANA, 2000).

Die Auswertungen der NIRS-Daten belegen, dass es mit der vorliegenden NIRS-Methode gelingt eine Sortenwahl vorzunehmen, die einen erfolgreichen Kartoffelanbau im Organischen Landbau möglich macht. Der Einfluss der untersuchten Sorten auf die NIRS-Methodenentwicklung bestätigt, dass die erhaltenen Befunde zur Sortenwahl als gesichert angesehen werden können. Die vielfältigen Umwelteinflüsse während der Vegetationsperiode auf die Zusammensetzung in der Knolle können mittels der Spektrenpunktabbildungen verdeutlicht werden. Auch die Auswirkungen der erhöhten Rottemistgaben sind über die sinkenden Trockenmassegehalte direkt zu beobachten und das sortenspezifische Lagerverhalten (z.B. *Nicola*) ist anhand der NIR-spektrometrischen Untersuchungen nachvollziehbar.

Aus der Interpretation der NIRS-Vorhersagewerte (für die untersuchten Kartoffelproben) während der Lagerung ergibt sich, dass die Sorte *Agria* neben einem sicheren Ertrag ein vorteilhaftes Inhaltsstoffprofil (hohe Trockenmasse- und Rohproteingehalte, geringe Zuckergehalte) besitzt, das gleichzeitig über längere Lagerungszeiträume nur geringe Veränderungen zeigt. Obwohl sich bei ungleichmäßigen Feuchtigkeitsverhältnissen eine Minderung der Knollenqualität durch Wachstumsrisse oder Hohlherzigkeit ergeben kann, verfügt diese großfallende Sorte über eine sehr gute Speisequalität. Auch die Sorte *Grandifolia* bietet eine günstige Entwicklung der Inhaltsstoffgehalte über die zu beurteilende Lagerungsdauer. Damit sind beide Sorten aus Sicht der Stabilität der Gehalte und der Zusammensetzung der geprüften Inhaltsstoffe als geeignet für den Kartoffelanbau unter den Maßgaben des Organischen Landbaues anzusehen.

#### **4.5 Maßgaben für die NIRS-Analyse aus dem Vergleich der erreichten Methodenleistung für Kartoffeln mit anderen, wasserreichen pflanzlichen Erntegütern**

Die Erfahrungen der schrittweisen Kalibrationserweiterung und die Vorhersagen „kalibrationsfremder“ Proben verschiedener Erntejahre oder Sorten zeigen, dass bei einer existierenden breiten Kalibrationsgrundlage die Möglichkeit besteht, neu hinzukommende Kartoffelsorten oder Erntejahre mit den bisherigen Schätzfunktionen schon in befriedigendem Umfang vorherzusagen und bestehende NIRS-Schätzfunktionen nicht grundsätzlich nachkalibriert werden müssen. Eine Beurteilung dieser Schätzwerte anhand ihrer GH-Werte (oder NH-Werte) im Bezug zum jeweiligen Kalibrationsdatensatz gelingt jedoch nicht. Die Korrelationskoeffizienten zwischen den H-Werten und den Residuenbeträgen der Schätzwerte machen deutlich, dass für die hier untersuchten Proben kein direkter Zusammenhang zwischen der Mahalanobisdistanz und der Vorhersagegenauigkeit hergestellt werden kann, und daher mittels der H-Werte die Zuverlässigkeit eines solchen Schätzwertes nicht zu beurteilen ist. Nur eine stichprobenartige, referenzanalytische Prüfung erbringt bislang die Gewissheit, inwieweit mit der vorhandenen Methodenleistung auch „kalibrationsfremde“ Proben ausreichend sicher vorhergesagt werden.

Aus der erfolgreichen Erprobung von NIRS-Messungen vor dem eigentlichen Erntezeitpunkt mit den dabei ermittelten Referenzanalysen ergab sich die Möglichkeit, die bestehende Kalibrationsgleichung für das zu untersuchende „kalibrationsfremde“ Probenkollektiv zu prüfen, um festzustellen, inwieweit eine befriedigende Genauigkeit der Vorhersagewerte erreicht werden kann. Die Kontrollen hatten ergeben, dass die bestehende Schätzfunktion aufgrund der spektralen Unterschiede angepasst werden kann. Diese Maßnahmen kann dieses schon vor dem eigentlichen Erntetermin gezielt (z.B. sortenspezifisch) mit Proben erfolgen, die zusätzlich mittels NH-Wert spektral geprüft wurden. Damit liegt zum Zeitpunkt der Kontrolle der Proben (z.B. Erntetermin, Einlagerungstermin, Annahme von Kartoffeln in der Eingangskontrolle, etc.) eine für das zu untersuchende Kollektiv angepasste („optimierte“) Kalibrationsgleichung mit definierten Leistungswerten vor, die die Einflüsse des Erntejahres oder der bisher „kalibrationsfremden“ Sorten berücksichtigt. Auf diesem Weg ist es auch möglich, den notwendigen Umfang einer Anpassung oder Erweiterung der Schätzfunktionen zu prüfen.

Die Untersuchungen zur Erweiterung der Kalibrationsgrundlage mit ausgewählten Proben (SELECT) haben gezeigt, dass die gezielte Auswahl von Kalibrationsproben anhand eines NH-Limits (hier 0,6) geeignet ist, die erforderliche Methodenpflege zu fördern. Nur Proben, die aufgrund ihrer spektralen Unterschiede zum Kalibrationskollektiv referenzanalytisch untersucht werden, sind mit einem vergleichsweise geringen Aufwand in die Kalibration zu integrieren. Dadurch werden kostspielige Untersuchungskapazitäten optimal genutzt und die Methodenerweiterung zielgerichtet betrieben. Der auf das Notwendige beschränkte Kalibrationsaufwand reduziert die bestehende Leistungsfähigkeit der Schätzfunktionen insbesondere dann nicht, wenn das zugrunde gelegte NH-Limit probenspezifisch geprüft und für die entsprechende Methode individuell angepasst wird. Dies ist gerade für solche inhomogene Datenkollektive wichtig, wie sie hier oder bei anderen wasserreichen, pflanzlichen Erzeugnissen vorliegen. In solchen Fällen ist der notwendige Aufwand für eine Anpassung der Kalibration nur schwer abzuschätzen.

Die spektrale Erweiterung der Kalibrationsgrundlage anhand eines NH-Limits widerspricht nicht den unzureichenden Korrelationen zwischen H-Werten und den Residuenbeträgen. So sind für die neuen Schätzfunktionen auch weiterhin insbesondere die Proben wichtig, die die Datengrundlage ausbauen und damit Vorhersagen von Proben ermöglichen, die ansonsten als spektrale Ausreißer ( $GH > 3$ ) zu bewerten sind (Steigerung der Robustheit der NIRS-Methode). Grundsätzlich sind „Lücken“ in der Spektrenpunkteverteilung oder in der Verteilung der Referenzwerte mit unabhängigen, neuen Proben aufzufüllen, um insgesamt die Basis zur Berechnung der Regressionsgleichungen optimal zu gestalten.

Bei der Differenzierung unterschiedlicher Qualitäts- oder Lagerungsbedingungen anhand von NIRS-Schätzwerten ist u.a. zu berücksichtigen, dass der Schätzfehler dieser NIRS-Werte auch in den statistischen Vergleich der verschiedenen Proben eingeht (Kumulation der Mess- und Schätzfehler) und eine große Streuung der Schätzwerte eine Differenzierung aufgrund der zusätzlichen Schätzungenauigkeit der entsprechenden NIRS-Methode erschwert. Wie mittels der vorliegenden Ergebnissen deutlich wird, reduzieren außerdem auch schon optimierte Anbau- oder Lagerungsbedingungen die Möglichkeit zwischen einzelnen Kollektiven erfolgreich zu differenzieren, weil eventuell messbare Unterschiede von der Methodenunsicherheit überlagert werden (z.B. Zuckergehalte).

In Fällen, in denen vornehmlich halbquantitative, qualitative oder abstrakte (Qualitäts-) Merkmale der Proben zur Unterscheidung herangezogen werden sollen (z.B. Düngungsstufen, sensorische Parameter), können auch Klassifizierungsverfahren (Diskriminanzanalyse, Clusteranalyse, etc.) an standardisierten NIR-Spektren direkt eingesetzt werden (MANDAL, 1999; DOWNEY und BOUSSION, 1996; SHAW ET AL., 1999; SIEVERTSEN ET AL., 1999; REEVES und ZAPF, 1997; u.a.). Ein wichtiger Vorteil dieser direkten Klassifikationen ist, dass im Wesentlichen ohne aufwendige, referenzanalytische Bestimmungen die Zuordnung erfolgen kann, da in der Regel die zu differenzierenden Merkmale den Proben schon vorgegeben und damit zum Zeitpunkt der NIRS-Messung bekannt sind (GREENSIL und NEWMAN, 1999). Gleichzeitig können mit dem Spektrum einer Probe eine Vielzahl unterschiedlicher Parameter (z.B. Sensorik, Kocheigenschaften, Geschmack, etc.) verbunden und Vorhersagewerte mit definierter Sicherheit erhalten werden (MIYAMOTO ET AL., 1998). So berichten BOERIU ET AL. (1998) von Untersuchungen über die sensorischen Eigenschaften dampfgegarter Kartoffeln (*Nicola*, *Bintje* und *Irene*). Mittels PCA oder PLS werden dabei verschiedene sensorische Beschreibungen wie „mehlig“ oder „fest“ sicher vorhergesagt und differenziert. Diese Untersuchungen bestätigen aber auch, dass sowohl die Lagerungsdauer (3 Monate) als auch der Trockenmassegehalt einen großen Einfluss auf die Differenzierung der geprüften Proben ausübt. Gerade zwischen Proben mit hoher physiologischer Aktivität (unmittelbar nach der Ernte) und gelagerten Proben (3 Monate) sind im Faktorenraum signifikante Euklidische Distanzen zu beobachten. Ähnliche Ergebnisse werden auch für rohe Kartoffeln erhalten.

Nachteilig wirkt sich häufig die notwendige Anzahl von Proben für die sichere Unterscheidung jedes einzelnen Merkmals aus. Gerade bei schwierigen Differenzierungen ist die benötigte Probenzahl oft begrenzt (DEFERNEZ und KEMSLEY, 1997). Auch muss bedacht werden, dass bei einer Klassifizierung von Spektren nicht immer erkennbar ist, welcher Parameter (z.B. Inhaltsstoff oder physikalisch-rheologische Eigenschaft) die berechneten Unterschiede bedingt, sondern die Gesamtheit der Merkmale bilden den Unterschied. Rückschlüsse über Scheinkorrelationen bzw. die Ursachen für eine reduzierte Methodenleistung sind dann schwierig zu identifizieren. Damit bleibt es insbesondere bei der Vollspektrenauswertung mühsam oder gar unmög-

lich den direkten Zusammenhang zwischen dem vorgegebenen Qualitätsparameter und den jeweils gemessenen spektralen Eigenschaften der Probe herzustellen (fehlende Kontrolle der linearen univariaten Zusammenhänge).

Mit den vorgestellten Untersuchungen werden Hinweise zur NIRS-Methodenentwicklung und -erweiterung für Kartoffeln und darüber hinaus auch für andere wasserreiche pflanzliche Ernteprodukte gegeben. Insbesondere die vielfältigen Einflüsse biologischen Materials, die sich in den NIR-Spektren und den daraus abgeleiteten Spektrenpunkteverteilungen in unterschiedlichem Maße sehr deutlich widerspiegeln, machen es notwendig, praxisnahe NIRS-Methoden anzustreben. Dabei zeigt sich, dass eine kontinuierliche Anpassung der Schätzfunktionen gerade bei dieser Art von Proben notwendig ist, um die Robustheit und Stabilität der bestehenden Schätzfunktionen optimal zu gestalten und ggf. „kalibrationsfremde“ Proben zuverlässig vorherzusagen. Dieses unterstreicht aber gleichzeitig auch den hohen ideellen und materiellen Wert erfolgreicher Schätzfunktionen.

## 5 Zusammenfassung

Mit der Fortführung der NIRS-Methodenentwicklung für sechs Kartoffelinhaltsstoffe wurde das vorhandene Kalibrationskollektiv (ca. 220 Proben aus drei Erntejahren und vier Sorten) mit ca. 200 Proben dreier neuer Erntejahre und einer neuen Sorte erweitert. Hierzu wurden insbesondere nur die Kartoffelproben dem bestehenden Kalibrationskollektiv hinzugefügt, die sich in ihren spektralen Eigenschaften von den Proben dieses Kollektives deutlich unterschieden. Dabei wurde festgestellt, dass die bisherige Methodenleistung auch weiterhin erreicht wird. Dieser Befund wurde mit den Ergebnissen der drei multivariaten Auswertungsmodelle MPLS-Kalibration GLOBAL, Einzelprobenkalibration LOCAL und Ridge Regression RR bestätigt, wobei der Vergleich der Vorhersageleistung anhand der Residuenbeträge mittels Vorzeichen-test nach DIXON durchgeführt wurde.

Der dargestellte Gesamtbefund lässt auch erkennen, dass die schon früher erreichte Möglichkeit, Kartoffeln aus dem Organischen Landbau anhand ihrer unterschiedlichen Lagerfähigkeit (Stärkeabbau) zu differenzieren, nicht weiter verbessert werden konnte. Doch unabhängig davon wurden die qualitätsrelevanten Veränderungen in den Kartoffelknollen anhand der NIRS-Schätzwerte unter günstigen Lagerungsbedingungen varianzanalytisch abgesichert (ANOVA), wobei die praktische Bedeutung dieser Befunde noch nicht erschöpfend untersucht worden ist.

Erneut konnte bestätigt werden, dass unter den geprüften Kartoffelsorten *Agria* die geringsten stofflichen Veränderungen während der Lagerung zeigt und daher im Rahmen dieser Untersuchungen für den Anbau im Sinne einer Optimierung weiter empfohlen werden kann. Damit wurde auch gezeigt, dass die bestehende NIRS-Methode für entsprechende qualitätsorientierte Entscheidungen genutzt werden kann. Dies gilt sowohl für die untersuchten Proben aus dem Organischen Landbau als auch für Kartoffeln anderer Herkünfte. So wurde u.a. erfolgreich die hier vorgestellte NIRS-Untersuchung in der Wareneingangskontrolle eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebs eingesetzt.

Als wesentliche Ursache der kaum noch zu steigernden Methodenleistung wurde eine inhomogene Verteilung der Spektrenpunkte im mehrfaktoriellen Raum ermittelt. Dabei werden je nach Kartoffelsorte oder Erntejahr individuelle Räume innerhalb der Gesamtverteilung der Spektrenpunkte (z.B. in einer dreidimensionalen Darstellung) erkennbar. Diese Inhomogenität der Spektrenpunkte kann auch durch die Euklidischen Distanzen der Teilkollektive zum Zentrum des mehrfaktoriellen Raumes beschrieben werden, wobei für die vorliegenden Ergebnisse das Erntejahr 1994 und die Sorte *Grandifolia* mit hohen Distanzwerten besonders auffallen.

Diese exemplarische Übersicht zeigt auch, warum „kalibrationsfremde“ Proben unter den gegebenen Bedingungen nur mit eingeschränkter Leistung vorhergesagt werden können. Dazu wurde mit Hilfe der umfangreichen Datengrundlage untersucht, inwieweit sich die geprüften Auswertungsmodelle GLOBAL, LOCAL und RR in ihrer Vorhersageleistung unterscheiden und ob dabei Erweiterungen der Spektren- und Inhaltsstoffmatrix mit nichtlinearen Termen für die RR verbesserte Voraussetzungen bieten können. Aus diesen Untersuchungen wurde deutlich, dass die RR mit der quadratischen Erweiterung der Inhaltsstoffmatrix keine Vorteile für die Vorhersage der geprüften Kartoffelproben bietet.

Tatsächlich ließ sich nachweisen, dass in 30 % aller Vergleiche mit der RR gegenüber GLOBAL und LOCAL signifikant bessere Vorhersagen erreicht wurden ( $\alpha = 0,05$ ), während die übrigen Ergebnisse der RR keine Unterschiede zu den Schätzwerten der beiden anderen

Regressionsmodelle zeigten. Sowohl für die Proben der „kalibrationsfremden“ Erntejahre als auch für die der Sorten wurden mit der RR gerade dann verbesserte Schätzwerte vorhergesagt, wenn mit den beiden MPLS-Verfahren unbefriedigende Ergebnisse erhalten wurden. Die Hälfte aller signifikant besseren Vorhersagen mit der RR wurden für die Bestimmung des Trockenmasse- und Proteingehaltes berechnet, die beide wichtige Parameter für die Beurteilung von Kartoffelqualitäten darstellen.

Grundsätzlich sind mit diesen Ergebnissen Aussagen für künftige NIRS-Methodenentwicklungen getroffen worden, wenn andere pflanzliche Agrarerzeugnisse entsprechend untersucht werden sollen, weil dann von vergleichbaren Voraussetzungen auszugehen ist, wie sie hier für fünf Kartoffelsorten über sechs Erntejahre hinweg ermittelt wurden.

## 6 Literatur

- AASTVEIT A, MARUM P (1993)  
Appl Spectrosc **47**, 463-469
- ASU (1996)  
Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG.  
Beuth Verlag GmbH, Berlin
- BARTON F E, II, SHENK J S, WESTERHAUS M O, FUNK D B (2000)  
The Development of near infrared wheat quality models by locally weighted regressions.  
J NIRS **8**, 201-208
- BAUGHMAN E H, VAN H D R, VICKERS G H (1993)  
NIR calibration: Why is it so hard in reality and so easy in feasibility studies?  
NIR news **4**, 10-11
- BERZAGHI P, SHENK J S, WESTERHAUS M O (2000)  
LOCAL prediction with near infrared multi-product databases.  
J NIRS **8**, 1-9
- BIRTH G S (1960)  
A nondestructive technique for detecting international discolorations in potatoes.  
A Pot J **37**, 53-60
- BIRTH G S, DULL G G, RENFROE W T, KAYS S J (1985)  
Nondestructive spectrophotometric determination of dry matter in onions.  
J Amer Soc Hort Sci **110**, 297-303
- BLANCO M, COELLO J, EUSTAQUIO A, ITURRIAGA H, MASPOCH S (1999)  
Development and validation of a method for the analysis of a pharmaceutical preparation by near infrared diffuse reflectance spectroscopy.  
J Pharm Sci **88**, 551-556
- BOEHRINGER, MANNHEIM (1993)  
UV-Test zur Bestimmung von Saccharose, D-Glucose und D-Fructose in Lebensmitteln und anderen Probenmaterialien
- BOERIU C G, YUKSEL D, VAN DER VUURST DE VRIES R, STOLLE-SMITS T, VAN DIJK C (1998)  
Correlation between near infrared spectra and texture profiling of steam cooked potatoes.  
J NIRS **6**, A291-A297
- CENTNER V, DE NOORD O E, MASSART D L (1998)  
Detection of nonlinearity in multivariate calibration.  
Anal Chim Acta **376**, 153-168
- CHO R K, SOHN M R, KWON Y K (1998)  
New observation of nondestructive evaluation for sweetness in apple fruit using near infrared spectroscopy.  
J NIRS **6**, A75-A78
- CROWE T G, DELWICHE M J (1996)  
Real-time defect detection in fruit (Part 2): An algorithm and performance of a prototype system.  
ASAE **39**, 2309-2317

- DARDENNE P (1996)  
Stability of NIR spectroscopy equations.  
NIR news **7**, 8-9
- DARDENNE P, WELLE R (1998)  
New approach for calibration transfer from a local database to a global database.  
J NIRS **6**, 55-60
- DEFERNEZ M, KEMSLEY E K (1997)  
The use and misuse of chemometrics for treating classification problems.  
trends in analytical chemistry **16**, 216-221
- DING H, XU R-J, CHAN D K O (1999)  
Identification of broiler chicken meat using a visible/near-infrared spectroscopic technique.  
J Sci Food Agric **79**, 1382-1388
- DOWNEY G, BOUSSION J (1996)  
Authentication of coffee bean variety by near-infrared reflectance spectroscopy of dried extract.  
J Sci Food Agric **71**, 41-49
- DULL G G (1986)  
Nondestructive evaluation of quality of stored fruits and vegetables.  
Food Technology **40**, 106-110
- DULL G G, BIRTH G S, LEFFLER R G (1989A)  
Use of near infrared analysis for the nondestructive measurement of dry matter in potatoes.  
A Pot J **66**, 215-225
- DULL G G, BIRTH G S, SMITTLE D A, LEFFLER R G (1989B)  
Near infrared analysis of soluble solids in intact cantaloupe.  
J Food Sci **54**, 393-395
- DULL G G, LEFFLER R G, BIRTH G S, SMITTLE D A (1992)  
Instrument for nondestructive measurement of soluble solids in honeydew melons.  
Transactions of the ASAE **35**, 735-737
- FEARN T (1983)  
A misuse of ridge regression in the calibration of a near infrared reflectance instrument.  
Appl Stat **32**, 73-79
- FLURY B, RIEDWYL H (1983)  
Angewandte multivariate Statistik.  
Gustav Fischer, Stuttgart, New York
- GOLUB G H, HEATH M, WAHBA G (1979)  
Generalized cross-validation as a method for choosing a good ridge parameter.  
Technometrics **21**, 215-223
- GREENSIL C V, NEWMAN D S (1999)  
An investigation into the determination of the maturity of pawpaws from NIR transmission spectra.  
J NIRS **7**, 109-116



- GUTHRIE J, WEDDING B, WALSH K (1998)  
Robustness of NIR calibrations for soluble solids in intact melon and pineapple.  
*J NIRS* **6**, 259-265
- HAASE N U, WEBER L, PUTZ B (1999)  
Kartoffelerzeugnisse und Kartoffelstärke - Qualitätsbewertung mittels Nah-Infrarotspektroskopie.  
34. Vortragstagung: Zerstörungsfreie Qualitätsanalyse, 67-72
- HARSAWARDANA (2000)  
Untersuchungen zum Lagerverhalten von Kartoffelknollen aus organischem Landbau mit Hilfe einer Gasstoffwechselmeßanlage (GWM).  
Institut für Landtechnik, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn
- HARTMANN R (1998)  
Entwicklung und Anwendung einer NIR-spektrometrischen Methode zur Differenzierung von Kartoffelqualitäten im Organischen Landbau.  
Institut für Lebensmittelwissenschaft und Lebensmittelchemie, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
- HENRION R, HENRION G (1995)  
Multivariate Datenanalyse: Methodik und Anwendung in der Chemie und verwandten Gebieten.  
Springer, Berlin, Heidelberg
- HERTOG M L A T M, PUTZ B, TIJSKENS L M M (1997)  
The effect of harvest time on the accumulation of reducing sugars during storage of potato (*Solanum tuberosum* L.) tubers: Experimental data described, using a physiological based, mathematical model.  
*Potato Research* **40**, 69-78
- HONG T L, TSOU S C S (1998)  
Determination of tomato quality by near infrared spectroscopy.  
*J NIRS* **6**, A321-A324
- IWAMOTO M, KAWANO S, OZAKI Y (1995)  
An overview of research and development of near infrared spectroscopy in Japan.  
*J NIRS* **3**, 179-189
- KATAYAMA K, KOMAKI K, TAMIYA S (1996)  
Prediction of starch, moisture, and sugar in sweetpotato by Near Infrared Transmittance.  
*Hort Sci* **31**, 1003-1006
- KAWANO S, WATANABLE H, IWAMOTO M (1992)  
Determination of sugar content in intact peaches by near infrared spectroscopy with fiber optics in interactance mode.  
*J Japan Soc Hort Sci* **61(2)**, 445-451
- KAWANO S, FUJIWARA T, IWAMOTO M (1993)  
Nondestructive determination of sugar content in satsuma mandarin using near infrared (NIR) transmittance.  
*J Japan Soc Hort Sci* **62**, 465-470
- KAWANO S, ABE H, IWAMOTO M (1995)  
Development of a calibration equation with temperature compensation for determining the Brix

value in intact peaches.

J NIRS **3**, 211-218

KAYS S J (1999)

Non-destructive quality evaluation of intact, high-moisture products.

NIR news **10**, 12-17

KEHRAUS S (1999)

NIR-spektrometrische Methodenentwicklung zur Untersuchung von „zubereiteten“ Mahlzeiten und anderen Lebensmittelgruppen, Kalibrationsübertragungen und lichtleitergestützte Analysen. Institut für Lebensmittelwissenschaft und Lebensmittelchemie, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn

KJØLSTADT L, ISAKSSON T, ROSENFELD H J (1990)

Prediction of sensory quality by near infrared reflectance analysis of frozen and freeze dried green peas.

J Sci Food Agric **51**, 247-260

KOLBE H (1996)

Einflußfaktoren auf die Inhaltsstoffe der Kartoffel, Teil 2: Zucker.

Kartoffelbau **47**, 35-39

KUBELKA P, MUNK F (1931)

ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche

Zeitschrift für technische Physik **12**, 593-604

LIU J Y, KOJIMA T, TANAKA M, TATARA I (1998)

Effects of vibration and storage temperatures on quality of japanese pears.

J of Soc Agri Struc Japan **28**, 217-224

MACKERRON D K L, YOUNG M W, DAVIES H V (1995)

Factors influencing the calibration of near infrared reflectometry applied to the assessment of total nitrogen in potato tissues. I. Particle size, milling speed and leaf senescence.

J NIRS **3**, 155-166

MANDAL O (1999)

Erstellung und Validierung einer kombinierten NIR/Raman-Bibliothek zur Identitätskontrolle organischer und anorganischer Substanzen.

Fachbereich Chemie - Geographie, Gerhard-Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg

MCGLONE V A, ABE H, KAWANO S (1997)

Kiwifruit firmness by near infrared light scattering.

J NIRS **5**, 83-89

MCGLONE V A, KAWANO S (1998)

Firmness, dry-matter and soluble solids assessment of postharvest kiwifruit by NIR spectroscopy.

Postharvest Biology and Technology **13**, 131-141

MEHRÜBEOGLU M, COTÉ G L (1997)

Determination of total reducing sugars in potato samples using near-infrared spectroscopy.

Cereal Foods World **42**, 409-413

- 
- MILLER C E (1993)  
Sources of non-linearity in near infrared methods.  
NIR news **4**, 3-5
- MIYAMOTO K, KITANO Y (1995)  
Non-destructive determination of sugar content in satsuma mandarin fruit by near infrared transmittance spectroscopy.  
J NIRS **3**, 227-237
- MIYAMOTO K, KAWAUCHI M, FUKUDA T (1998)  
Classification of high acid fruits by partial least squares using the near infrared transmittance spectra of intact satsuma mandarins.  
J NIRS **6**, 267-271
- MÜLLER K (1984)  
Verarbeitungsqualität von Kartoffeln.  
Kartoffelbau **35**, 370-374
- MURAKAMI M, HIMOTO J, NATSUGA M, ITO K (1994)  
Measuring the components of fruit and vegetables with near-infrared reflectance spectroscopy (1) - Measuring the sugar content of sugar beets.  
J of Soc Agri Struc Japan **24**, 191-196
- MURRAY I (1999)  
NIR spectroscopy of food: simple things, subtle things and spectra.  
NIR news **10**, 10-12
- NÆS T, IRGENS C, MARTENS H (1986)  
Comparison of linear statistical methods for calibration of NIR instruments.  
Appl Stat **35**, 195-206
- NÆS T, ISAKSSON T, KOWALSKI B (1990)  
Locally weighted regression and scatter correction for near-infrared reflectance data.  
Anal Chem **62**, 664-673
- NEUHOFF D (2000)  
Speisekartoffelerzeugung im Organischen Landbau - Einfluß von Sorte und Rottemistdüngung auf Ertragsbildung und Knolleninhaltsstoffe.  
Institut für Organischen Landbau, Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität, Bonn
- NORRIS K H (1983)  
Extracting information from spectrophotometric curves. Predicting chemical composition from visible and near-infrared spectra.  
In: Food research and data analysis, Applied Science Publishing, New York, 95-113
- OSBORNE S D, KÜNNEMEYER R, JORDAN R B (1999)  
A low-cost system for the grading of kiwifruit.  
J NIRS **7**, 9-15
- OTTO M (1997A)  
Statistical comparison of calibration methods in multicomponent analysis.  
Fresenius J Anal Chem **359**, 123-125
- OTTO M (1997B)  
Chemometrie.  
VCH, Weinheim

- PEIRIS K H S, DULL G G, LEFFLER R G, KAYS S J (1998A)  
Near-infrared spectrometric method for nondestructive determination of soluble solids content of peaches.  
*J Amer Soc Hort Sci* **123**, 898-905
- PEIRIS K H S, DULL G G, LEFFLER R G, KAYS S J (1998B)  
Near-infrared (NIR) spectrometric technique for nondestructive determination of soluble solids content in processing tomatoes.  
*J Amer Soc Hort Sci* **123**, 1089-1093
- REEVES J B, ZAPF C M (1997)  
Discriminant analysis of selected food ingredients by near infrared diffuse reflectance spectroscopy.  
*J NIRS* **5**, 209-221
- REH E (1992)  
Laborstatistik - Quo Vadis? Teil 2: Versuchsplanung mittels Simplex-Strategie.  
*GIT Fachz Lab* **5**, 552-560
- RICHARDSON D L, DAVIES H V, ROSS H A (1990)  
Potato tuber sugar content during development and storage (10 °C): possible predictions of storage potential and the role of sucrose in storage hexose accumulation.  
*Potato Research* **33**, 241-245
- ROY S, ANANTHESWARAN R C, SHENK J S, WESTERHAUS M O, BEELMAN R B (1993)  
Determination of moisture content of mushrooms by VIS-NIR spectroscopy.  
*J Sci Food Agric* **63**, 355-360
- ROY S, ANANTHESWARAN R C, BEELMAN R B (1995)  
Sorbitol increases shelf life of fresh mushrooms stored in conventional packages.  
*J Food Sci* **60**, 1254-1259
- SACHS L (1999)  
Angewandte Statistik: Anwendung statistischer Methoden.  
Springer, Berlin, Heidelberg
- SAPUTRA D, BUDIASTRA I W, PURWADARIA H K (1995)  
Classification of mango by near infrared diffuse reflectance.  
In: *Food Processing Automation IV*, 197-203
- SCANLON M G, PRITCHARD M K, ADAM L R (1999)  
Quality evaluation of processing potatoes by near infrared reflectance.  
*J Sci Food Agric* **79**, 763-771
- SCHMILOVITCH Z, HOFFMAN A, EGOZI H, BEN-ZVI R, BERNSTEIN Z, ALCHANATIS V (1999)  
Maturity determination of fresh dates by near infrared spectrometry.  
*J Sci Food Agric* **79**, 86-90
- SCHMILOVITCH Z, MIZRACH A, HOFFMAN A, EGOZI H, FUCHS Y (2000)  
Determination of mango physiological indices by near-infrared spectrometry.  
*Postharvest Biology and Technology* **19**, 245-252
- SCHULZ D G, GMELIN C, MEHRENS A, SABIWALSKY B, KÖPKE U (1995)  
Einfluß gesteigerter organischer und mineralischer Düngung und biologisch-dynamischer Präparate auf Ertrag, Qualität und Lagerfähigkeit von Kartoffeln.  
In: *Beitrag 3. Wissenschaftliche Tagung Ökologischer Landbau*, Kiel, 49-52

- SCOTTER C N G (1998)  
Near infrared assessment of vegetable quality.  
*J NIRS* **6**, A107-A110
- SEKULIC S, SEASHOLTZ M B, WANG Z, KOWALSKI B R, LEE S E, HOLT B R (1993)  
Nonlinear multivariate calibration methods in analytical chemistry.  
*Anal Chem* **65**, 835A - 845A
- SHAW P E, MOSHONAS M G, BUSLIG B S, BARROS S M, WIDMER W W (1999)  
Discriminant and principal component analyses to classify commercial orange juices based on relative amounts of volatile juice constituents.  
*J Sci Food Agric* **79**, 1949-1953
- SHENK J S, WESTERHAUS M O (1991A)  
Population definition, sample selection and calibration procedures for near infrared reflectance spectroscopy.  
*Crop Sci* **31**, 464-474
- SHENK J S, WESTERHAUS M O (1991B)  
Population structuring of near infrared spectra and modified partial least squares regression.  
*Crop Sci* **31**, 1548-1555
- SHENK J S, WESTERHAUS M O (1993)  
MONOGRAPH - Analysis of agriculture and food products by near infrared reflectance spectroscopy.  
Department of Agronomy, Pennsylvania State University, Port Matilda
- SHENK J S, WESTERHAUS M O, BERZAGHI P (1997)  
Investigation of a LOCAL calibration procedure for near infrared instruments.  
*J NIRS* **5**, 223-232
- SIEVERTSEN H K, HOLEN B, NICOLAYSEN F, RISVIK E (1999)  
Classification of french red wines according to their geographical origin by the use of multivariate analyses.  
*J Sci Food Agric* **79**, 107-115
- SINGH N, DELWICHE M J (1994)  
Machine vision methods for defect sorting stonefruit.  
*ASAE* **37**, 1989-1997
- SINNAEVE G, DARDENNE P, AGNEESSENS R (1994)  
Global or local? A choice for NIR calibrations in analysis of forage quality.  
*J NIRS* **2**, 163-175
- SLAUGHTER D C (1995)  
Nondestructive determination of internal quality in peaches and nectarines.  
*Transactions of the ASAE* **38(2)**, 617-623
- SLAUGHTER D C, CVALETTO C G, GAUTZ L D, PAULL R E (1999)  
Non-destructive determination of soluble solids in papayas using near infrared spectroscopy.  
*J NIRS* **7**, 223-228
- SUGIYAMA J (1999)  
Visualization of sugar content in the flesh of a melon by near-infrared imaging.  
*J Agric Food Chem* **47**, 2715-2718

- TANABE T, AKINAGE T, KOHDA Y, KOHNO Y, MAEDA H, MIZUNO T (1995)  
Internal quality measurment of tropical fruits by near infrared spectroscopic technique (Part 1).  
J of Soc Agri Struc Japan **26**, 153-160
- TANABE T, AKINAGE T, KOHDA Y, KAWASAKI S, KOHNO Y, MAEDA H, MIZUNO T, AOKI H (1996)  
Internal quality measurment of tropical fruits by near infrared spectroscopic technique (Part 2)  
- Using the specific NIR absorption wavelength on water, cellulose and sugar.  
J of Soc Agri Struc Japan **27**, 71-76
- TANAKA M, KOJIMA T (1996)  
Near-Infrared monitoring of the growth period of japanese pear fruit based on constituent sugar concentrations.  
J Agric Food Chem **44**, 2272-2277
- TARKOSOVA J, COPIKOVA J (2000)  
Determination of carbohydrate content in bananas during ripening and storage by near infrared spectroscopy.  
J NIRS **8**, 21-26
- TILLMANN P (1996)  
Kalibrationsentwicklung für NIRS-Geräte - Eine Einführung.  
Cuvillier, Göttingen
- UPCHURCH B L, THROPP J A, ANESHANSLEY D J (1994)  
Influence of time, bruise-type, and severity on near-infrared reflectance from apple surfaces for automatic bruise detection.  
Transactions of the ASAE **37**(5), 1571-1575
- URBAN C (1996)  
Untersuchungen zur Anwendbarkeit der NIR-Spektrometrie für die Analyse von Lebensmitteln am Beispiel von Fleischerzeugnissen und zubereiteten Mahlzeiten.  
Institut für Lebensmittelwissenschaft und Lebensmittelchemie, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn
- VIGNEAU E, DEVAUX M F, QANNARI E M, ROBERT P (1997)  
Principal Component Regression, Ridge Regression and Ridge Principal Component Regression in spectroscopy calibration.  
J Chemometrics **11**, 239-249
- WEBER L, HAASE N U, PUTZ B (1996)  
Rohstoffbewertung von Kartoffeln mittels NIT.  
Kartoffelbau **47**, 342-344
- WILLIAMS P C (1987)  
Variables affecting near-infrared reflectance spectroscopic analysis.  
In: Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, Minnesota, 143-148
- WILLIAMS P C, SOBERING D C (1993)  
Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds.  
J NIRS **1**, 25-32

WILLIAMS P C, SOBERING D C (1996)

How do we do it: a brief summary of the methods we use in developing near infrared calibrations.

In: Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves, NIR Publications, Chichester, 185-188

YOUNG M W, MACKERRON D K L, DAVIES H V (1995)

Factors influencing the calibration of near infrared reflectometry applied to the assessment of total nitrogen in potato. II. Operator, moisture and maturity class.

J NIRS **3**, 167-174

## 7 Anhang

### 7.1 Tabellen

**Tab. 7-1a** Blockanlage des Düngungsversuchs 1997 (*Granola*); o: keine Anwendung biologisch-dynamischer Kompost- und Spritzpräparate, b: Anwendung biologisch-dynamischer Kompost- und Spritzpräparate; 0: 0 kg N/ha, 1: 80 kg N/ha, 2: 160 kg N/ha, 3: 240 kg N/ha

	Block D				Block C			
	Säule a		Säule b		Säule c		Säule d	
Säule 4	b 1 25	o 3 26	o 1 27	b 2 28	o 2 29	b 3 30	b 0 31	o 0 32
Säule 3	b 3 17	o 2 18	o 0 19	b 0 20	o 1 21	b 2 22	o 3 23	b 1 24
Säule 2	b 0 9	o 1 10	b 1 11	o 2 12	o 3 13	o 0 14	b 3 15	b 2 16
Säule 1	o 0 1	b 2 2	o 3 3	b 3 4	b 1 5	b 0 6	o 2 7	o 1 8
	Block A				Block B			

**Tab. 7-1b** Blockanlage Düngungsversuchs 1998; Ag: *Agria*, Gr: *Granola*; (Abk. Tab. 7-1a)

	Block D				Block C			
	Säule a		Säule b		Säule c		Säule d	
Säule 4	Gr 0 25	Ag 3 26	Ag 0 27	Gr 2 28	Gr 3 29	Gr 1 30	Ag 2 31	Ag 1 32
Säule 3	Gr 1 17	Gr 3 18	Ag 1 19	Ag 2 20	Ag 0 21	Gr 2 22	Ag 3 23	Gr 0 24
Säule 2	Ag 2 9	Ag 0 10	Gr 0 11	Gr 3 12	Ag 3 13	Ag 1 14	Gr 1 15	Gr 2 16
Säule 1	Ag 1 1	Gr 2 2	Ag 3 3	Gr 1 4	Gr 0 5	Ag 2 6	Gr 3 7	Ag 0 8
	Block A				Block B			

**Tab. 7-1c** Blockanlage des Düngungsversuchs 1999 (Abk. s. Tab. 7-1 b)

	Block D				Block C			
	Säule a		Säule b		Säule c		Säule d	
Säule 4	Gr 0 25	Ag 2 26	Gr 3 27	Ag 1 28	Gr 2 29	Ag 3 30	Gr 1 31	Ag 0 32
Säule 3	Ag 3 17	Gr 2 18	Ag 0 19	Gr 1 20	Gr 3 21	Ag 1 22	Ag 2 23	Gr 0 24
Säule 2	Gr 1 9	Gr 3 10	Gr 0 11	Gr 2 12	Ag 2 13	Ag 0 14	Ag 3 15	Ag 1 16
Säule 1	Ag 0 1	Ag 1 2	Ag 2 3	Ag 3 4	Gr 0 5	Gr 1 6	Gr 2 7	Gr 3 8
	Block A				Block B			



**Tab. 7-1d** Blockanlage des Sortenversuchs 1997; *Ag*: *Agria*, *Gr*: *Granola*, *Ni*: *Nicola*, *Pr*: *Provento*; 0: 0 kg N/ha, 1: 120 kg N/ha, 2: 240 kg N/ha

	Block B						Block C					
	Säule a			Säule b			Säule c			Säule d		
Säule 4	<i>Gr</i> 1 37	<i>Ag</i> 0 38	<i>Ag</i> 1 39	<i>Ni</i> 1 40	<i>Gr</i> 0 41	<i>Ni</i> 2 42	<i>Pr</i> 2 43	<i>Pr</i> 0 44	<i>Ni</i> 0 45	<i>Gr</i> 2 46	<i>Pr</i> 1 47	<i>Ag</i> 2 48
Säule 3	<i>Gr</i> 2 25	<i>Pr</i> 1 26	<i>Pr</i> 0 27	<i>Pr</i> 2 28	<i>Ni</i> 0 29	<i>Ag</i> 2 30	<i>Gr</i> 1 31	<i>Ni</i> 1 32	<i>Ag</i> 0 33	<i>Ni</i> 2 34	<i>Gr</i> 0 35	<i>Ag</i> 1 36
Säule 2	<i>Gr</i> 0 13	<i>Pr</i> 2 14	<i>Ag</i> 2 15	<i>Ag</i> 0 16	<i>Gr</i> 2 17	<i>Pr</i> 0 18	<i>Pr</i> 1 19	<i>Ni</i> 2 20	<i>Ag</i> 1 21	<i>Ni</i> 1 22	<i>Gr</i> 1 23	<i>Ni</i> 0 24
Säule 1	<i>Ni</i> 2 1	<i>Ni</i> 1 2	<i>Ni</i> 0 3	<i>Pr</i> 1 4	<i>Ag</i> 1 5	<i>Gr</i> 1 6	<i>Ag</i> 2 7	<i>Gr</i> 2 8	<i>Gr</i> 0 9	<i>Pr</i> 0 10	<i>Ag</i> 0 11	<i>Pr</i> 2 12
	Block A						Block D					

**Tab. 7-1e** Blockanlage des Sortenversuchs 1998 (*Gf*: *Grandifolia*, Abk. Tab. 7-1 d)

	Block A						Block B					
	Säule a			Säule b			Säule c			Säule d		
Säule 4	<i>Ni</i> 0 1	<i>Ag</i> 1 2	<i>Gr</i> 0 3	<i>Ni</i> 1 4	<i>Ni</i> 2 5	<i>Gf</i> 0 6	<i>Gf</i> 1 7	<i>Gr</i> 1 8	<i>Ag</i> 2 9	<i>Gr</i> 2 10	<i>Gf</i> 2 11	<i>Ag</i> 0 12
Säule 3	<i>Ag</i> 2 13	<i>Ag</i> 0 14	<i>Gf</i> 1 15	<i>Gf</i> 2 16	<i>Gr</i> 1 17	<i>Gr</i> 2 18	<i>Ni</i> 1 19	<i>Ni</i> 0 20	<i>Ni</i> 2 21	<i>Ag</i> 1 22	<i>Gf</i> 0 23	<i>Gr</i> 0 24
Säule 2	<i>Gr</i> 1 25	<i>Ni</i> 1 26	<i>Gr</i> 2 27	<i>Ag</i> 0 28	<i>Gr</i> 0 29	<i>Gf</i> 1 30	<i>Gf</i> 0 31	<i>Ag</i> 1 32	<i>Gf</i> 2 33	<i>Ni</i> 0 34	<i>Ag</i> 2 35	<i>Ni</i> 2 36
Säule 1	<i>Gf</i> 0 37	<i>Gf</i> 2 38	<i>Ni</i> 2 39	<i>Ag</i> 1 40	<i>Ag</i> 2 41	<i>Ni</i> 0 42	<i>Ag</i> 0 43	<i>Gr</i> 2 44	<i>Gr</i> 0 45	<i>Gr</i> 1 46	<i>Ni</i> 1 47	<i>Gf</i> 1 48
	Block D						Block C					

**Tab. 7-1f** Blockanlage des Sortenversuchs 1999 (Abk. Tab. 7-1 e)

	Block A						Block B					
	Säule a			Säule b			Säule c			Säule d		
Säule 4	<i>Gr</i> 2 37	<i>Ni</i> 1 38	<i>Gr</i> 1 39	<i>Ag</i> 1 40	<i>Gf</i> 2 41	<i>Ag</i> 0 42	<i>Ni</i> 2 43	<i>Ni</i> 0 44	<i>Ag</i> 2 45	<i>Gf</i> 1 46	<i>Gr</i> 0 47	<i>Gf</i> 0 48
Säule 3	<i>Gf</i> 1 25	<i>Gr</i> 0 26	<i>Ni</i> 0 27	<i>Ni</i> 2 28	<i>Ag</i> 2 29	<i>Gf</i> 0 30	<i>Gr</i> 2 31	<i>Ag</i> 1 32	<i>Ni</i> 1 33	<i>Ag</i> 0 34	<i>Gf</i> 2 35	<i>Gr</i> 1 36
Säule 2	<i>Gf</i> 2 13	<i>Ni</i> 2 14	<i>Gf</i> 0 15	<i>Ni</i> 1 16	<i>Gf</i> 1 17	<i>Ni</i> 0 18	<i>Gr</i> 0 19	<i>Ag</i> 0 20	<i>Gr</i> 1 21	<i>Ag</i> 1 22	<i>Gr</i> 2 23	<i>Ag</i> 2 24
Säule 1	<i>Ag</i> 0 1	<i>Ag</i> 1 2	<i>Ag</i> 2 3	<i>Gr</i> 0 4	<i>Gr</i> 1 5	<i>Gr</i> 2 6	<i>Gf</i> 0 7	<i>Gf</i> 1 8	<i>Gf</i> 2 9	<i>Ni</i> 0 10	<i>Ni</i> 1 11	<i>Ni</i> 2 12
	Block D						Block C					

**Tab. 7-2** Einstellungen der Softwareparameter für GLOBAL und SELECT

<b>DEVELOP EQU WITH FULL SPECTRUM</b>		Downweight outliers	ja
Calibration file	ja	Enable changing number of terms before regression	ja
Equation file	ja	Check for duplicate samples in scatter plot	nein
Loading file	ja	Full cross validation display	ja
Prediction file	nein	<b>SELECT OUTLIER TYPE</b>	
Repeatability file	nein	Choose the outlier types to be selected	'T' outliers
Validation file	nein	<b>WAVELENGTH AND MATH TREATMENT</b>	
Choose a regression method	Modified PLS	Segment	1108 - 2492,4
<b>OPTIONS</b>		Scatter correction	none
Constituents	1 - 7	Derivative	1
Selected samples to delete	0	Gap	4
Maximum number of terms	16	Smooth	4
Cross validations groups	default	Smooth 2	1
Number of outlier elimination passes	2	<b>PREFERENCES</b>	
Missing data values	0,0	Automatically set wavelength to default values	nein
Critical 'T' outlier	3,0		
Critical GH outlier	10,0		
Critical 'X' outlier	10,0		

**Tab. 7-3** Einstellungen der Softwareparameter für LOCAL

PSD-Equation	nein	Wavelength weight cutoff	0
REP-File	nein	Spectra outlier factor	16,0
reduced spectra files	ja	Cutoff ratio	0
<b>OPTIONS</b>		enable GH and NH cutoff values	ja
Minimum number of samples	30	GH cutoff value	100
Critical T outlier	3,0	NH cutoff value	100
Maximum elimination passes	1	Weighted H calculations	ja
Enable bias adjustment	nein	Normal H calculations	nein
Batch processing options	ja	<b>WAVELENGTHS AND MATH TREATMENT GROUPS</b>	
<b>BATCH PROCESSING OPTIONS</b>		Segment	1108 - 2498,4
Selected samples	50 - 190	Scatter correction	none
Maximum number of factors used in PLS regression	11 - 30	Derivative	1
Minimum number of factors removed from prediction	1 - 12	Gap	4
<b>OTHER PROCESSING OPTIONS</b>		Smooth	4
Correlation by peak	nein	Smooth 2	1
Use sample weights	ja	<b>OUTLIER LIMIT</b>	
Check for duplicate samples in scatter plot	ja	'T' outlier	2,5
RSQ cutoff for selecting samples	0	GH outlier	3,0
		NH outlier	0,6

**Tab. 7-4** Einstellungen der Softwareparameter für NIRS-Messungen (NIRS 3 4.01, Fa. ISI)

<b>NIRSYSTEM 5000</b>		Number of reference scans	16
Instrument serial number	30929311	to average after sample	
Scanning range	1108 - 2498 nm	Reference offset, LOG(1/R)	0
Incrediments	2	Fourier smooth	4 Point smooth
Cup type	small sample cup	Boxcar smooth	None
Reflectance/Transmission	Reflectance	<b>RMS-WERT</b>	
Gain settings	X1	Segment	1108 - 2492,4
Drawer switches	No	Scatter correction	none
Number of reference scans to average before sample	16	Derivative	1
		Gap	4
Number of sample scans to average	32	Smooth	4
		Smooth 2	1
Number of complete scans	1		

**Tab. 7-5** Datensätze für die Untersuchung der Vorhersageleistungen und für den Vergleich der Kalibrationsmodelle (Q4-9/S6-9, *Agria*, *Grandifolia*, *Granola*, *Nicola*, *Provento*); n: Anzahl der Proben

	<b>n</b>	<b>MW</b> g/100 g	<b>SD</b> g/100 g	<b>MIN</b> g/100 g	<b>MAX</b> g/100 g
<b>Trockenmasse</b>	463	20,73	2,68	15,63	29,48
<b>Stärke</b>	446	15,47	2,65	9,70	24,26
<b>Protein</b>	424	1,73	0,28	1,15	2,60
<b>Glucose</b>	470	0,29	0,20	0,01	1,20
<b>Fructose</b>	471	0,21	0,14	0,01	0,76
<b>Saccharose</b>	431	0,20	0,12	0,01	0,72
<b>red.Zucker</b>	470	0,49	0,33	0,02	1,77

**Tab. 7-6** Kalibrations- (<sub>K</sub>) und Vorhersagedatensätze (<sub>P</sub>) für „kalibrationsfremde“ Proben der Erntejahre 1996 - 1999; n<sub>P</sub>: Anzahl der Vorhersageproben (Angaben in FM)

Kalibration					Vorhersage							
		MW	SD	MIN	MAX			np	MW	SD	MIN	MAX
		g/100 g	g/100 g	g/100 g	g/100 g				g/100 g	g/100 g	g/100 g	g/100 g
96 <sub>K</sub>	Tm	19,97	2,65	15,63	28,30	96 <sub>P</sub>	Tm	135	22,34	1,56	19,52	26,65
	St	14,78	2,71	9,99	24,26		St	136	16,92	1,57	11,00	20,96
	Pt	1,77	0,31	1,15	2,43		Pt	136	1,64	0,19	1,33	2,27
	Glc	0,24	0,14	0,01	0,61		Glc	137	0,40	0,26	0,04	1,20
	Fru	0,18	0,11	0,01	0,49		Fru	137	0,28	0,18	0,02	0,76
	Sac	0,21	0,11	0,01	0,52		Sac	129	0,16	0,10	0,01	0,72
	rZ	0,42	0,24	0,02	1,16		rZ	135	0,67	0,43	0,07	1,76
97 <sub>K</sub>	Tm	21,13	2,82	15,63	29,48	97 <sub>P</sub>	Tm	106	19,27	1,38	15,79	22,27
	St	15,80	2,77	9,99	24,26		St	99	14,30	1,57	10,73	17,92
	Pt	1,81	0,25	1,18	2,43		Pt	81	1,41	0,14	1,15	1,70
	Glc	0,28	0,17	0,02	0,92		Glc	117	0,27	0,18	0,01	0,76
	Fru	0,21	0,13	0,01	0,63		Fru	118	0,19	0,13	0,01	0,62
	Sac	0,21	0,11	0,01	0,56		Sac	102	0,14	0,08	0,01	0,40
	rZ	0,47	0,29	0,03	1,52		rZ	119	0,46	0,30	0,02	1,38

**Tab. 7-6** Fortsetzung

Kalibration					Vorhersage							
		MW	SD	MIN	MAX			np	MW	SD	MIN	MAX
		g/100 g	g/100 g	g/100 g	g/100 g				g/100 g	g/100 g	g/100 g	g/100 g
98K	Tm	20,67	2,76	15,63	29,48	98P	Tm	44	20,92	1,52	17,49	23,50
	St	15,37	2,70	9,99	24,26		St	37	16,50	1,26	13,48	18,88
	Pt	1,71	0,29	1,15	2,43		Pt	36	1,92	0,18	1,53	2,23
	Glc	0,30	0,20	0,06	1,20		Glc	37	0,16	0,13	0,02	0,53
	Fru	0,21	0,14	0,01	0,76		Fru	37	0,12	0,10	0,01	0,38
	Sac	0,19	0,11	0,01	0,56		Sac	32	0,21	0,09	0,09	0,40
	rZ	0,50	0,31	0,02	1,76		rZ	37	0,29	0,23	0,04	0,91
99K	Tm	20,13	2,11	15,63	26,54	99P	Tm	48	25,25	2,26	19,92	29,48
	St	15,00	2,21	9,99	20,96		St	45	19,71	2,15	14,73	24,26
	Pt	1,70	0,26	1,15	2,36		Pt	47	1,92	0,36	1,18	2,43
	Glc	0,31	0,20	0,01	1,01		Glc	50	0,13	0,11	0,02	0,59
	Fru	0,22	0,14	0,01	0,75		Fru	50	0,10	0,08	0,01	0,33
	Sac	0,17	0,09	0,04	0,47		Sac	45	0,36	0,11	0,09	0,56
	rZ	0,53	0,33	0,02	1,76		rZ	50	0,32	0,19	0,03	0,93

**Tab. 7-7** Kalibrations- (<sub>K</sub>) und Vorhersagedatensätze (<sub>P</sub>) für „kalibrationsfremde“ Proben der Sorten *Agria* (Ag), *Grandifolia* (Gf), *Nicola* (Ni) und *Provento* (Pr); n<sub>p</sub>: Anzahl der Vorhersageproben (Angaben in FM)

Kalibration					Vorhersage							
		MW	SD	MIN	MAX			n <sub>p</sub>	MW	SD	MIN	MAX
		g/100 g	g/100 g	g/100 g	g/100 g				g/100 g	g/100 g	g/100 g	g/100 g
Ag <sub>K</sub>	Tm	20,41	2,71	15,63	29,48	Ag <sub>P</sub>	Tm	81	21,85	1,99	18,49	26,65
	St	15,14	2,61	9,99	24,26		St	75	17,05	2,05	13,28	21,57
	Pt	1,73	0,29	1,15	2,43		Pt	69	1,70	0,23	1,21	2,27
	Glc	0,33	0,18	0,02	1,20		Glc	81	0,08	0,05	0,01	0,27
	Fru	0,24	0,12	0,01	0,71		Fru	80	0,06	0,05	0,01	0,20
	Sac	0,19	0,10	0,01	0,56		Sac	80	0,13	0,06	0,01	0,36
	rZ	0,59	0,29	0,03	1,70		rZ	80	0,15	0,10	0,02	0,47
Gf <sub>K</sub>	Tm	20,36	2,40	15,63	27,30	Gf <sub>P</sub>	Tm	34	24,38	2,57	19,72	29,48
	St	15,18	2,42	9,99	22,94		St	33	19,25	2,25	15,74	24,26
	Pt	1,69	0,26	1,15	2,36		Pt	35	2,12	0,17	1,82	2,43
	Glc	0,30	0,18	0,01	1,01		Glc	35	0,09	0,06	0,02	0,36
	Fru	0,22	0,14	0,01	0,75		Fru	35	0,07	0,06	0,01	0,37
	Sac	0,17	0,08	0,01	0,47		Sac	34	0,33	0,11	0,12	0,47
	rZ	0,53	0,32	0,02	1,76		rZ	35	0,16	0,13	0,03	0,73
Ni <sub>K</sub>	Tm	20,42	2,62	15,63	29,48	Ni <sub>P</sub>	Tm	83	21,92	2,55	17,68	27,30
	St	15,26	2,65	9,99	24,26		St	80	16,40	2,52	10,73	22,94
	Pt	1,75	0,29	1,15	2,43		Pt	80	1,65	0,23	1,28	2,16
	Glc	0,26	0,26	0,06	0,82		Glc	85	0,43	0,25	0,07	1,20
	Fru	0,19	0,12	0,01	0,63		Fru	83	0,29	0,17	0,03	0,76
	Sac	0,18	0,10	0,01	0,47		Sac	72	0,21	0,14	0,03	0,72
	rZ	0,44	0,28	0,02	1,38		rZ	85	0,72	0,40	0,12	1,76
Pr <sub>K</sub>	Tm	20,72	2,77	15,63	29,48	Pr <sub>P</sub>	Tm	54	20,46	1,75	17,33	24,43
	St	15,46	2,75	9,99	24,26		St	57	15,43	1,64	11,37	18,67
	Pt	1,77	0,27	1,18	2,43		Pt	53	1,42	0,18	1,15	1,91
	Glc	0,25	0,16	0,01	1,01		Glc	53	0,49	0,20	0,08	1,00
	Fru	0,18	0,11	0,01	0,61		Fru	57	0,31	0,15	0,04	0,63
	Sac	0,18	0,11	0,01	0,56		Sac	53	0,12	0,11	0,01	0,72
	rZ	0,44	0,28	0,17	1,76		rZ	54	0,80	0,36	0,12	1,63

**Tab. 7-8a** Voraussetzungen und Ergebnisse der Kalibration und der Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben des Erntejahres 1996;  $n_K$ : Anzahl der Kalibrationsproben,  $n_T$ : Anzahl der „T-Ausreißer“,  $n_{HK}$ : Anzahl der Hauptkomponenten, V: prozentuale Veränderung der Vorhersageleistung durch Nachkalibration (RRI)

		96 <sub>K</sub>							96 <sub>P</sub>				
		n <sub>K</sub>	n <sub>T</sub>	n <sub>HK</sub>	SECV	RSQ	RPD <sub>K</sub>	V	SEP	Bias	SEPC	RSQ	RPD <sub>V</sub>
MPLS	Tm	322	4	12	0,34	0,98	7,9	-	0,88	0,13	0,87	0,72	1,8
	St	302	7	8	0,71	0,93	3,8	-	1,72	1,12	1,33	0,38	0,9
	Pt	281	5	13	0,06	0,96	5,0	-	0,11	0,09	0,07	0,86	1,7
	Glc	326	6	11	0,08	0,70	1,8	-	0,17	-0,01	0,12	0,61	1,6
	Fru	325	7	11	0,05	0,74	1,9	-	0,15	-0,07	0,14	0,48	1,2
	Sac	294	7	11	0,06	0,64	1,7	-	0,23	-0,20	0,11	0,27	0,5
	rZ	328	6	11	0,12	0,74	2,0	-	0,31	-0,08	0,30	0,56	1,4
LOCAL	Tm	175	-	16	-	-	-	-	0,87	-0,03	0,87	0,74	1,8
	St	170	-	24	-	-	-	-	1,45	-0,44	1,38	0,37	1,1
	Pt	160	-	19	-	-	-	-	0,13	0,03	0,13	0,60	1,5
	Glc	180	-	26	-	-	-	-	0,16	0,01	0,16	0,64	1,7
	Fru	170	-	25	-	-	-	-	0,13	-0,01	0,13	0,52	1,4
	Sac	180	-	18	-	-	-	-	0,23	-0,21	0,09	0,36	0,5
	rZ	170	-	26	-	-	-	-	0,28	0,01	0,29	0,59	1,6
RRSm	Tm	326	0	-	0,27	0,99	9,9	-	0,81	-0,08	0,81	0,82	1,9
	St	309	0	-	0,86	0,90	3,2	-	1,82	0,39	1,18	0,16	0,9
	Pt	286	0	-	0,07	0,95	4,3	-	0,11	0,03	0,11	0,71	1,7
	Glc	331	1	-	0,07	0,72	1,9	-	0,16	-0,05	0,15	0,69	1,7
	Fru	329	3	-	0,05	0,76	2,1	-	0,14	-0,07	0,12	0,53	1,2
	Sac	300	1	-	0,07	0,58	1,5	-	0,19	-0,16	0,10	0,29	0,6
	rZ	330	4	-	0,11	0,78	2,1	-	0,31	-0,19	0,25	0,66	1,4
RRIm	Tm	326	0	-	-	0,99	-	-0,4	0,83	-0,24	0,80	0,83	1,9
	St	309	0	-	-	0,91	-	-0,3	2,95	1,55	2,50	0,06	0,5
	Pt	286	0	-	-	0,96	-	-2,0	0,16	0,09	0,13	0,62	1,2
	Glc	331	1	-	-	0,78	-	2,4	0,17	-0,08	0,15	0,67	1,5
	Fru	329	3	-	-	0,76	-	0,0	0,18	-0,10	0,14	0,38	1,0
	Sac	300	1	-	-	0,67	-	3,2	0,34	-0,27	0,20	0,35	0,3
	rZ	330	4	-	-	0,77	-	0,1	0,38	-0,25	0,28	0,59	1,1
RRSd	Tm	326	0	-	0,32	0,99	8,3	-	0,96	0,70	0,66	0,82	1,6
	St	309	0	-	0,90	0,89	3,0	-	2,04	1,15	1,68	0,25	0,8
	Pt	286	0	-	0,07	0,94	4,2	-	0,16	0,09	0,13	0,61	1,2
	Glc	330	2	-	0,07	0,72	1,9	-	0,17	-0,05	0,16	0,64	1,6
	Fru	329	3	-	0,05	0,75	2,0	-	0,16	-0,09	0,13	0,48	1,1
	Sac	301	0	-	0,07	0,53	1,5	-	0,25	-0,22	0,13	0,21	0,4
	rZ	331	3	-	0,12	0,75	2,0	-	0,32	-0,14	0,27	0,58	1,4
RRId	Tm	326	0	-	-	0,99	-	1,8	0,94	0,52	0,78	0,78	1,7
	St	309	0	-	-	0,91	-	-0,9	2,82	1,97	2,01	0,12	0,6
	Pt	286	0	-	-	0,96	-	-1,6	0,19	0,10	0,16	0,51	1,0
	Glc	330	2	-	-	0,76	-	1,4	0,16	-0,06	0,15	0,69	1,6
	Fru	329	3	-	-	0,75	-	1,5	0,16	-0,10	0,13	0,51	1,1
	Sac	301	0	-	-	0,70	-	6,1	0,28	-0,23	0,15	0,26	0,4
	rZ	331	3	-	-	0,76	-	1,5	0,31	-0,18	0,26	0,64	1,4

**Tab. 7-8b** Voraussetzungen und Ergebnisse der Kalibration und der Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben des Erntejahres 1997

		97 <sub>K</sub>							97 <sub>P</sub>				
		n <sub>K</sub>	n <sub>T</sub>	n <sub>Hk</sub>	SECV	RSQ	RPD <sub>K</sub>	V	SEP	Bias	SEPC	RSQ	RPD <sub>P</sub>
MPLS	Tm	346	5	15	0,38	0,98	7,4	-	0,57	0,27	0,50	0,90	2,4
	St	334	9	13	0,69	0,94	4,0	-	0,82	-0,03	0,82	0,73	1,9
	Pt	332	6	15	0,06	0,95	4,5	-	0,10	0,06	0,08	0,72	1,4
	Glc	336	12	14	0,08	0,81	2,3	-	0,14	0,04	0,14	0,41	1,3
	Fru	335	13	12	0,06	0,80	2,2	-	0,11	-0,01	0,11	0,32	1,2
	Sac	320	4	13	0,07	0,60	1,6	-	0,09	0,03	0,09	0,12	0,9
	rZ	332	13	14	0,12	0,83	2,4	-	0,24	0,05	0,23	0,41	1,3
LOCAL	Tm	170	-	19	-	-	-	-	0,54	-0,10	0,53	0,85	2,5
	St	120	-	18	-	-	-	-	0,94	-0,16	0,92	0,66	1,7
	Pt	180	-	16	-	-	-	-	0,08	-0,01	0,08	0,69	1,7
	Glc	170	-	8	-	-	-	-	0,17	0,06	0,16	0,31	1,1
	Fru	70	-	12	-	-	-	-	0,12	0,01	0,12	0,19	1,1
	Sac	120	-	13	-	-	-	-	0,12	-0,05	0,11	0,04	0,7
	rZ	68	-	23	-	-	-	-	0,31	0,09	0,30	0,21	1,0
RRSm	Tm	351	0	-	0,49	0,97	5,7	-	1,27	0,68	1,08	0,6	1,1
	St	343	0	-	1,03	0,86	2,7	-	1,46	0,38	1,41	0,31	1,1
	Pt	338	0	-	0,09	0,88	2,8	-	0,13	-0,01	0,13	0,66	1,1
	Glc	348	0	-	0,10	0,66	1,7	-	0,28	-0,06	0,27	0,16	0,6
	Fru	347	1	-	0,06	0,75	2,0	-	0,25	-0,09	0,23	0,17	0,5
	Sac	323	1	-	0,07	0,58	1,5	-	0,18	0,01	0,18	0,10	0,5
	rZ	345	0	-	0,14	0,78	2,1	-	0,40	0,01	0,37	0,18	0,8
RRIm	Tm	351	0	-	-	0,99	-	4,3	1,35	0,35	1,30	0,53	1,0
	St	343	0	-	-	0,91	-	-0,8	2,79	-0,01	2,79	0,03	0,6
	Pt	338	0	-	-	0,96	-	1,6	0,18	0,02	0,18	0,57	0,8
	Glc	348	0	-	-	0,78	-	1,3	0,29	-0,01	0,29	0,12	0,6
	Fru	347	1	-	-	0,76	-	8,0	0,18	-0,03	0,18	0,19	0,7
	Sac	323	1	-	-	0,67	-	1,8	0,26	-0,07	0,25	0,08	0,3
	rZ	345	0	-	-	0,77	-	8,9	0,54	0,13	0,52	0,09	0,6
RRSd	Tm	351	0	-	0,51	0,97	5,6	-	1,15	1,01	0,56	0,90	1,2
	St	343	0	-	1,00	0,87	2,8	-	0,84	0,19	0,81	0,73	1,9
	Pt	338	0	-	0,08	0,90	3,2	-	0,10	-0,06	0,08	0,76	1,5
	Glc	348	0	-	0,08	0,79	2,2	-	0,13	-0,02	0,13	0,46	1,3
	Fru	347	1	-	0,06	0,75	2,0	-	0,10	-0,03	0,10	0,45	1,2
	Sac	322	2	-	0,07	0,63	1,7	-	0,10	0,02	0,10	0,09	0,9
	rZ	345	0	-	0,14	0,77	2,1	-	0,23	-0,06	0,22	0,47	1,3
RRId	Tm	351	0	-	-	0,98	-	2,5	1,12	0,95	0,59	0,89	1,2
	St	343	0	-	-	0,90	-	-0,6	0,89	0,33	0,83	0,72	1,8
	Pt	338	0	-	-	0,93	-	-0,3	0,11	-0,07	0,08	0,75	1,3
	Glc	348	0	-	-	0,85	-	4,5	0,13	-0,01	0,13	0,47	1,4
	Fru	347	1	-	-	0,79	-	4,0	0,10	-0,02	0,10	0,40	1,2
	Sac	322	2	-	-	0,67	-	4,0	0,11	0,02	0,10	0,08	0,8
	rZ	345	0	-	-	0,84	-	3,3	0,23	-0,04	0,22	0,46	1,3

**Tab. 7-8c** Voraussetzungen und Ergebnisse der Kalibration und der Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben des Erntejahres 1998

		98 <sub>K</sub>							98 <sub>P</sub>				
		n <sub>K</sub>	n <sub>T</sub>	n <sub>Hk</sub>	SECV	RSQ	RPD <sub>K</sub>	V	SEP	Bias	SEPC	RSQ	RPD <sub>P</sub>
MPLS	Tm	412	2	15	0,39	0,98	7,1	-	0,61	-0,46	0,40	0,94	2,5
	St	397	7	10	0,73	0,93	3,7	-	0,75	0,36	0,67	0,74	1,7
	Pt	377	7	16	0,06	0,96	5,1	-	0,07	0,00	0,07	0,87	2,8
	Glc	427	2	12	0,09	0,78	2,1	-	0,09	-0,05	0,08	0,66	1,4
	Fru	419	11	14	0,06	0,80	2,2	-	0,07	0,03	0,06	0,63	1,5
	Sac	389	6	10	0,07	0,61	1,6	-	0,12	-0,08	0,08	0,19	0,7
	rZ	420	9	12	0,15	0,77	2,0	-	0,14	0,04	0,14	0,64	1,6
LOCAL	Tm	60	-	15	-	-	-	-	0,65	-0,35	0,55	0,91	2,3
	St	100	-	16	-	-	-	-	0,67	0,17	0,66	0,77	1,9
	Pt	110	-	21	-	-	-	-	0,17	0,16	0,06	0,89	1,1
	Glc	115	-	18	-	-	-	-	0,11	-0,06	0,10	0,52	1,2
	Fru	90	-	19	-	-	-	-	0,08	-0,03	0,07	0,53	1,3
	Sac	120	-	5	-	-	-	-	0,11	-0,07	0,10	0,15	0,8
	rZ	115	-	16	-	-	-	-	0,19	-0,09	0,17	0,52	1,2
RRSm	Tm	414	0	-	0,48	0,97	5,7	-	0,75	-0,66	0,34	0,96	2,0
	St	404	0	-	0,93	0,88	2,9	-	0,72	0,33	0,65	0,75	1,8
	Pt	384	0	-	0,08	0,92	3,5	-	0,06	0,04	0,05	0,95	2,9
	Glc	429	0	-	0,09	0,80	2,2	-	0,08	-0,02	0,08	0,64	1,5
	Fru	428	2	-	0,07	0,76	2,0	-	0,07	0,02	0,07	0,60	1,5
	Sac	393	2	-	0,06	0,64	1,7	-	0,12	-0,09	0,08	0,26	0,7
	rZ	429	0	-	0,15	0,76	2,0	-	0,15	0,01	0,15	0,61	1,6
RRIm	Tm	414	0	-	-	0,98	-	8,3	0,77	-0,68	0,35	0,95	2,0
	St	404	0	-	-	0,89	-	-1,1	0,71	0,31	0,65	0,75	1,8
	Pt	384	0	-	-	0,94	-	-0,3	0,07	0,03	0,06	0,94	2,6
	Glc	429	0	-	-	0,85	-	0,8	0,08	-0,02	0,08	0,66	1,6
	Fru	428	2	-	-	0,79	-	0,2	0,07	0,02	0,07	0,62	1,5
	Sac	393	2	-	-	0,69	-	2,3	0,12	-0,09	0,08	0,30	0,7
	rZ	429	0	-	-	0,81	-	-0,2	0,14	0,02	0,14	0,64	1,6
RRSd	Tm	414	0	-	0,49	0,97	5,6	-	0,79	-0,68	0,38	0,94	1,9
	St	404	0	-	0,96	0,87	2,8	-	0,66	0,21	0,64	0,77	1,9
	Pt	384	0	-	0,09	0,91	3,4	-	0,07	0,05	0,05	0,94	2,7
	Glc	429	0	-	0,09	0,79	2,2	-	0,09	-0,02	0,08	0,61	1,5
	Fru	429	1	-	0,07	0,74	2,0	-	0,07	0,02	0,07	0,58	1,5
	Sac	393	2	-	0,07	0,61	1,6	-	0,13	-0,10	0,08	0,27	0,7
	rZ	429	0	-	0,16	0,75	2,0	-	0,15	0,01	0,15	0,60	1,5
RRId	Tm	414	0	-	-	0,98	-	6,0	0,78	-0,68	0,37	0,94	1,9
	St	404	0	-	-	0,90	-	-0,2	0,66	0,21	0,63	0,77	1,9
	Pt	384	0	-	-	0,94	-	-0,1	0,07	0,04	0,06	0,93	2,5
	Glc	429	0	-	-	0,86	-	1,2	0,08	-0,01	0,08	0,65	1,6
	Fru	429	1	-	-	0,80	-	1,0	0,07	0,03	0,07	0,59	1,4
	Sac	393	2	-	-	0,66	-	2,4	0,13	-0,10	0,08	0,30	0,7
	rZ	429	0	-	-	0,83	-	0,4	0,15	0,03	0,15	0,62	1,5

**Tab. 7-8d** Voraussetzungen und Ergebnisse der Kalibration und der Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben des Erntejahres 1999

		<b>99<sub>K</sub></b>							<b>99<sub>P</sub></b>				
		<b>n<sub>K</sub></b>	<b>n<sub>T</sub></b>	<b>n<sub>Hk</sub></b>	<b>SECV</b>	<b>RSQ</b>	<b>RPD<sub>K</sub></b>	<b>V</b>	<b>SEP</b>	<b>Bias</b>	<b>SEPC</b>	<b>RSQ</b>	<b>RPD<sub>P</sub></b>
					g/100 g			%	g/100 g	g/100 g	g/100g		
<b>MPLS</b>	Tm	405	6	15	0,33	0,98	6,4	-	0,96	0,50	0,82	0,90	2,4
	St	386	10	11	0,61	0,93	3,6	-	1,50	-0,27	1,48	0,57	1,4
	Pt	366	7	16	0,06	0,95	4,5	-	0,08	0,00	0,08	0,96	4,6
	Glc	412	4	12	0,10	0,75	2,0	-	0,07	0,00	0,07	0,67	1,6
	Fru	411	6	11	0,07	0,74	2,0	-	0,05	0,02	0,05	0,72	1,6
	Sac	375	5	8	0,06	0,45	1,3	-	0,19	0,17	0,09	0,64	0,6
	rZ	407	9	13	0,15	0,80	2,2	-	0,10	0,03	0,10	0,77	1,9
<b>LOCAL</b>	Tm	120	-	16	-	-	-	-	1,06	0,71	0,78	0,91	2,1
	St	150	-	7	-	-	-	-	1,22	-0,15	1,22	0,69	1,8
	Pt	130	-	10	-	-	-	-	0,13	-0,07	0,10	0,93	2,9
	Glc	90	-	23	-	-	-	-	0,09	-0,06	0,07	0,64	1,2
	Fru	60	-	13	-	-	-	-	0,08	-0,05	0,05	0,62	1,1
	Sac	125	-	20	-	-	-	-	0,20	-0,18	0,09	0,45	0,6
	rZ	80	-	20	-	-	-	-	0,13	-0,06	0,11	0,66	1,5
<b>RRSm</b>	Tm	411	0	-	0,46	0,95	4,6	-	0,69	0,35	0,60	0,96	3,3
	St	396	0	-	0,80	0,87	2,7	-	1,34	-0,37	1,29	0,68	1,6
	Pt	373	0	-	0,08	0,90	3,1	-	0,08	0,01	0,07	0,96	4,9
	Glc	416	0	-	0,10	0,76	2,0	-	0,08	-0,03	0,07	0,58	1,4
	Fru	415	2	-	0,07	0,72	1,9	-	0,06	-0,03	0,05	0,60	1,3
	Sac	379	1	-	0,06	0,49	1,4	-	0,19	0,17	0,08	0,63	0,6
	rZ	416	0	-	0,17	0,75	2,0	-	0,15	-0,08	0,13	0,59	1,3
<b>RRIm</b>	Tm	411	0	-	-	0,97	-	4,1	0,67	0,30	0,60	0,96	3,4
	St	396	0	-	-	0,89	-	-0,7	1,33	-0,34	1,29	0,69	1,6
	Pt	373	0	-	-	0,92	-	0,3	0,08	-0,01	0,08	0,95	4,4
	Glc	416	0	-	-	0,81	-	0,9	0,08	-0,01	0,07	0,57	1,5
	Fru	415	2	-	-	0,72	-	-1,1	0,06	-0,03	0,05	0,64	1,5
	Sac	379	1	-	-	0,55	-	3,9	0,19	0,17	0,09	0,54	0,6
	rZ	416	0	-	-	0,79	-	-0,5	0,14	-0,06	0,12	0,60	1,4
<b>RRSd</b>	Tm	411	0	-	0,47	0,95	4,6	-	1,13	0,77	0,83	0,92	2,0
	St	396	0	-	0,80	0,87	2,8	-	1,46	-0,27	1,44	0,60	1,5
	Pt	373	0	-	0,08	0,90	3,2	-	0,07	0,02	0,07	0,97	5,0
	Glc	416	0	-	0,09	0,77	2,1	-	0,07	0,02	0,07	0,67	1,7
	Fru	416	1	-	0,07	0,70	1,8	-	0,05	-0,02	0,05	0,64	1,6
	Sac	379	1	-	0,06	0,45	1,4	-	0,20	0,17	0,08	0,64	0,6
	rZ	416	0	-	0,16	0,76	2,0	-	0,12	-0,04	0,11	0,65	1,6
<b>RRId</b>	Tm	411	0	-	-	0,97	-	2,4	1,13	0,77	0,82	0,91	2,0
	St	396	0	-	-	0,90	-	0,3	1,48	-0,21	1,47	0,58	1,5
	Pt	373	0	-	-	0,93	-	-0,3	0,07	0,01	0,07	0,97	5,1
	Glc	416	0	-	-	0,82	-	1,1	0,08	0,03	0,07	0,58	1,4
	Fru	416	1	-	-	0,74	-	0,6	0,06	-0,01	0,06	0,57	1,5
	Sac	379	1	-	-	0,52	-	3,0	0,20	0,18	0,09	0,52	0,6
	rZ	416	0	-	-	0,80	-	1,1	0,13	-0,02	0,13	0,55	1,5



**Tab. 7-8e** Voraussetzungen und Ergebnisse der Kalibration und der Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben der Sorte *Agria*

		Ag <sub>K</sub>							Ag <sub>P</sub>				
		n <sub>K</sub>	n <sub>T</sub>	n <sub>Hk</sub>	SECV	RSQ	RPD <sub>K</sub>	V	SEP	Bias	SEPC	RSQ	RPD <sub>P</sub>
MPLS	Tm	372	3	16	0,37	0,99	7,3	-	0,43	0,03	0,43	0,95	4,6
	St	356	9	12	0,73	0,95	3,6	-	0,77	0,07	0,77	0,87	2,7
	Pt	337	5	14	0,06	0,97	4,7	-	0,07	0,02	0,07	0,92	3,3
	Glc	368	2	11	0,10	0,79	1,8	-	0,12	-0,09	0,08	0,22	0,4
	Fru	360	5	10	0,07	0,74	1,7	-	0,08	-0,06	0,06	0,41	0,6
	Sac	316	6	11	0,07	0,72	1,6	-	0,12	-0,09	0,09	0,11	0,5
	rZ	346	2	12	0,17	0,77	1,7	-	0,17	-0,11	0,13	0,41	0,6
LOCAL	Tm	100	-	19	-	-	-	-	0,59	0,31	0,50	0,94	3,4
	St	165	-	20	-	-	-	-	0,88	0,02	0,88	0,82	2,3
	Pt	180	-	13	-	-	-	-	0,12	0,08	0,09	0,85	1,9
	Glc	185	-	6	-	-	-	-	0,17	-0,13	0,12	0,26	0,3
	Fru	185	-	8	-	-	-	-	0,12	-0,09	0,08	0,28	0,4
	Sac	170	-	14	-	-	-	-	0,12	-0,10	0,06	0,18	0,5
	rZ	180	-	5	-	-	-	-	0,29	-0,21	0,20	0,26	0,3
RRSm	Tm	375	0	-	0,47	0,97	5,8	-	0,81	0,04	0,81	0,86	2,5
	St	365	0	-	1,00	0,85	2,6	-	0,79	-0,02	0,79	0,85	2,6
	Pt	342	0	-	0,09	0,91	3,3	-	0,06	-0,02	0,05	0,95	4,0
	Glc	370	0	-	0,10	0,69	1,8	-	0,13	-0,05	0,12	0,28	0,4
	Fru	363	2	-	0,08	0,63	1,6	-	0,08	-0,03	0,08	0,41	0,6
	Sac	321	1	-	0,07	0,55	1,5	-	0,10	-0,06	0,08	0,14	0,6
	rZ	348	0	-	0,18	0,62	1,6	-	0,19	-0,08	0,17	0,38	0,5
RRIm	Tm	375	0	-	-	0,98	-	5,4	0,98	0,05	0,98	0,80	2,0
	St	365	0	-	-	0,88	-	-1,4	0,78	0,04	0,78	0,86	2,6
	Pt	342	0	-	-	0,93	-	-1,5	0,06	-0,02	0,06	0,94	3,7
	Glc	370	0	-	-	0,79	-	1,1	0,16	-0,05	0,15	0,15	0,3
	Fru	363	2	-	-	0,66	-	-1,1	0,08	-0,03	0,07	0,39	0,6
	Sac	321	1	-	-	0,65	-	5,3	0,11	-0,07	0,08	0,10	0,5
	rZ	348	0	-	-	0,72	-	-1,2	0,18	-0,07	0,17	0,37	0,5
RRSd	Tm	375	0	-	0,50	0,97	5,4	-	0,53	-0,21	0,49	0,94	3,7
	St	365	0	-	0,99	0,86	2,6	-	0,83	-0,11	0,82	0,84	2,5
	Pt	342	0	-	0,08	0,92	3,5	-	0,07	0,03	0,07	0,93	3,3
	Glc	370	0	-	0,09	0,74	2,0	-	0,10	-0,05	0,09	0,22	0,5
	Fru	363	2	-	0,07	0,66	1,7	-	0,06	-0,04	0,05	0,51	0,7
	Sac	320	2	-	0,07	0,55	1,5	-	0,12	-0,08	0,09	0,10	0,5
	rZ	348	0	-	0,16	0,68	1,8	-	0,16	-0,09	0,13	0,37	0,6
RRId	Tm	375	0	-	-	0,98	-	4,8	0,58	-0,23	0,53	0,94	3,5
	St	365	0	-	-	0,89	-	-0,7	0,91	-0,16	0,89	0,81	2,3
	Pt	342	0	-	-	0,94	-	-1,0	0,07	0,02	0,06	0,94	2,5
	Glc	370	0	-	-	0,81	-	0,3	0,11	-0,06	0,10	0,19	0,5
	Fru	363	2	-	-	0,67	-	-0,7	0,06	-0,04	0,05	0,47	0,7
	Sac	320	2	-	-	0,58	-	2,6	0,16	-0,10	0,12	0,05	0,4
	rZ	348	0	-	-	0,76	-	-0,9	0,16	-0,09	0,13	0,37	0,6

**Tab. 7-8f** Voraussetzungen und Ergebnisse der Kalibration und der Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben der Sorte *Grandifolia*

		<b>Gf<sub>k</sub></b>							<b>Gf<sub>p</sub></b>				
		<b>n<sub>K</sub></b>	<b>n<sub>T</sub></b>	<b>n<sub>Hk</sub></b>	<b>SECV</b>	<b>RSQ</b>	<b>RPD<sub>K</sub></b>	<b>V</b>	<b>SEP</b>	<b>Bias</b>	<b>SEPC</b>	<b>RSQ</b>	<b>RPD<sub>P</sub></b>
					g/100 g			%	g/100 g	g/100 g	g/100g		
<b>MPLS</b>	Tm	419	4	15	0,37	0,99	6,5	-	0,85	0,63	0,55	0,98	3,0
	St	402	6	10	0,70	0,94	3,5	-	1,37	-0,08	1,38	0,66	1,6
	Pt	374	7	16	0,06	0,97	4,7	-	0,12	0,08	0,09	0,75	1,4
	Glc	413	10	12	0,09	0,83	2,1	-	0,06	0,01	0,06	0,57	1,0
	Fru	413	7	12	0,07	0,82	2,0	-	0,08	0,06	0,06	0,49	0,8
	Sac	369	9	8	0,06	0,54	1,4	-	0,19	0,16	0,10	0,29	0,6
	rZ	403	8	12	0,15	0,84	2,2	-	0,12	0,03	0,12	0,56	1,1
<b>LOCAL</b>	Tm	140	-	16	-	-	-	-	0,65	0,23	0,61	0,96	4,0
	St	130	-	22	-	-	-	-	1,22	0,14	1,23	0,73	1,9
	Pt	130	-	14	-	-	-	-	0,07	-0,01	0,07	0,82	2,3
	Glc	170	-	22	-	-	-	-	0,14	-0,12	0,06	0,36	0,5
	Fru	90	-	18	-	-	-	-	0,06	-0,02	0,06	0,23	1,1
	Sac	95	-	23	-	-	-	-	0,10	0,06	0,08	0,50	1,1
	rZ	100	-	22	-	-	-	-	0,18	-0,14	0,10	0,56	0,7
<b>RRSm</b>	Tm	423	0	-	0,47	0,97	5,3	-	0,43	0,03	0,42	0,98	6,0
	St	408	0	-	1,00	0,85	3,0	-	1,42	0,22	1,42	0,64	1,6
	Pt	381	0	-	0,09	0,91	3,2	-	0,06	0,02	0,06	0,87	2,7
	Glc	423	0	-	0,10	0,69	2,0	-	0,15	-0,14	0,04	0,70	0,4
	Fru	418	2	-	0,08	0,63	1,9	-	0,07	-0,06	0,04	0,60	0,9
	Sac	376	2	-	0,07	0,55	1,2	-	0,07	0,05	0,05	0,76	1,5
	rZ	411	0	-	0,18	0,62	2,0	-	0,22	-0,21	0,07	0,69	0,6
<b>RRIm</b>	Tm	423	0	-	-	0,98	-	5,4	0,41	0,01	0,41	0,98	6,2
	St	408	0	-	-	0,88	-	-1,4	1,44	0,30	1,43	0,93	1,2
	Pt	381	0	-	-	0,93	-	-1,5	0,07	0,01	0,06	0,87	2,6
	Glc	423	0	-	-	0,79	-	1,1	0,14	-0,13	0,04	0,67	0,5
	Fru	418	2	-	-	0,66	-	-1,1	0,08	-0,06	0,05	0,50	0,8
	Sac	376	2	-	-	0,65	-	5,3	0,07	0,04	0,05	0,75	1,5
	rZ	411	0	-	-	0,72	-	-1,2	0,22	-0,20	0,08	0,60	0,6
<b>RRSd</b>	Tm	423	0	-	0,48	0,96	5,0	-	0,70	0,47	0,51	0,98	3,7
	St	408	0	-	0,81	0,89	3,0	-	1,53	0,63	1,41	0,64	1,5
	Pt	381	0	-	0,08	0,90	3,2	-	0,06	-0,01	0,06	0,87	2,7
	Glc	423	0	-	0,09	0,75	2,0	-	0,12	-0,12	0,04	0,75	0,5
	Fru	418	2	-	0,07	0,72	1,9	-	0,06	-0,05	0,04	0,69	1,1
	Sac	375	3	-	0,07	0,30	1,2	-	0,10	0,07	0,06	0,74	1,1
	rZ	411	0	-	0,16	0,75	2,0	-	0,18	-0,16	0,07	0,72	0,7
<b>RRId</b>	Tm	423	0	-	-	0,97	-	2,6	0,68	0,44	0,51	0,98	3,8
	St	408	0	-	-	0,91	-	-0,8	1,56	0,65	1,42	0,63	1,4
	Pt	381	0	-	-	0,92	-	-0,8	0,07	-0,08	0,07	0,87	2,5
	Glc	423	0	-	-	0,80	-	1,8	0,11	-0,10	0,04	0,69	0,6
	Fru	418	2	-	-	0,74	-	-0,3	0,06	-0,04	0,05	0,55	1,0
	Sac	375	3	-	-	0,31	-	4,5	0,10	0,07	0,06	0,69	1,1
	rZ	411	0	-	-	0,80	-	0,3	0,17	-0,14	0,09	0,62	0,8

**Tab. 7-8g** Voraussetzungen und Ergebnisse der Kalibration und der Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben der Sorte *Nicola*

		Ni <sub>K</sub>							Ni <sub>P</sub>				
		n <sub>K</sub>	n <sub>T</sub>	n <sub>Hk</sub>	SECV	RSQ	RPD <sub>K</sub>	V	SEP	Bias	SEPC	RSQ	RPD <sub>P</sub>
					g/100 g			%	g/100 g	g/100 g	g/100g		
<b>MPLS</b>	Tm	370	3	14	0,41	0,99	6,3	-	0,55	0,33	0,45	0,97	4,6
	St	355	6	11	0,73	0,94	3,6	-	1,12	0,61	0,94	0,87	2,2
	Pt	331	8	13	0,06	0,97	4,7	-	0,09	-0,03	0,08	0,88	2,6
	Glc	373	7	13	0,07	0,90	4,0	-	0,17	0,06	0,16	0,59	1,5
	Fru	373	9	16	0,04	0,93	2,9	-	0,12	-0,02	0,12	0,56	1,5
	Sac	344	10	12	0,06	0,74	1,6	-	0,11	0,02	0,11	0,45	1,3
	rZ	375	5	12	0,12	0,88	2,4	-	0,27	0,06	0,27	0,57	1,5
<b>LOCAL</b>	Tm	165	-	14	-	-	-	-	0,52	0,19	0,49	0,97	4,9
	St	150	-	3	-	-	-	-	0,93	0,01	0,93	0,87	2,7
	Pt	170	-	13	-	-	-	-	0,12	-0,08	0,09	0,86	1,9
	Glc	160	-	9	-	-	-	-	0,18	0,07	0,17	0,54	1,4
	Fru	95	-	12	-	-	-	-	0,13	0,05	0,12	0,54	1,3
	Sac	85	-	4	-	-	-	-	0,10	0,01	0,10	0,55	1,5
	rZ	165	-	14	-	-	-	-	0,30	0,12	0,28	0,53	1,3
<b>RRSm</b>	Tm	373	0	-	0,36	0,98	7,2	-	0,32	0,01	0,33	0,99	8,1
	St	361	0	-	0,94	0,87	2,8	-	0,99	0,01	0,99	0,85	2,5
	Pt	339	0	-	0,0,9	0,91	3,4	-	0,06	-0,01	0,06	0,94	3,9
	Glc	380	0	-	0,07	0,94	4,1	-	0,17	-0,01	0,17	0,58	1,5
	Fru	380	2	-	0,05	0,84	2,5	-	0,13	-0,02	0,13	0,53	1,4
	Sac	352	2	-	0,06	0,55	1,5	-	0,10	0,04	0,10	0,56	1,4
	rZ	380	0	-	0,11	0,83	2,4	-	0,28	-0,02	0,28	0,56	1,4
<b>RRIm</b>	Tm	373	0	-	-	0,99	-	2,7	0,33	-0,01	0,34	0,99	7,8
	St	361	0	-	-	0,89	-	0,5	0,96	-0,01	0,96	0,85	2,6
	Pt	339	0	-	-	0,93	-	-0,8	0,07	-0,01	0,07	0,92	3,5
	Glc	380	0	-	-	0,96	-	7,2	0,18	-0,02	0,18	0,52	1,4
	Fru	380	2	-	-	0,86	-	1,9	0,14	-0,03	0,13	0,48	1,3
	Sac	352	2	-	-	0,55	-	2,3	0,10	0,04	0,10	0,56	1,4
	rZ	380	0	-	-	0,88	-	4,0	0,31	-0,04	0,30	0,50	1,3
<b>RRSd</b>	Tm	373	-	-	0,40	0,98	6,6	-	0,45	0,18	0,42	0,98	5,7
	St	361	-	-	0,96	0,86	2,7	-	0,96	0,11	0,95	0,86	2,6
	Pt	339	-	-	0,08	0,92	3,5	-	0,06	-0,01	0,06	0,94	4,0
	Glc	380	-	-	0,06	0,95	4,5	-	0,17	-0,01	0,17	0,56	1,5
	Fru	382	-	-	0,05	0,85	2,6	-	0,13	-0,03	0,13	0,50	1,3
	Sac	354	-	-	0,06	0,56	1,5	-	0,11	0,02	0,11	0,44	1,3
	rZ	380	-	-	0,11	0,86	2,6	-	0,29	-0,02	0,29	0,53	1,4
<b>RRId</b>	Tm	373	-	-	-	0,98	-	1,3	0,43	0,17	0,41	0,98	5,9
	St	361	-	-	-	0,90	-	-0,2	0,99	0,01	0,99	0,85	2,5
	Pt	339	-	-	-	0,94	-	0,3	0,06	-0,01	0,06	0,93	3,8
	Glc	380	-	-	-	0,97	-	4,0	0,18	-0,01	0,18	0,53	1,4
	Fru	382	-	-	-	0,87	-	0,0	0,14	-0,03	0,13	0,47	1,3
	Sac	354	-	-	-	0,56	-	0,2	0,12	0,03	0,11	0,37	1,2
	rZ	380	-	-	-	0,90	-	1,3	0,30	-0,04	0,30	0,51	1,3

**Tab. 7-8h** Voraussetzungen und Ergebnisse der Kalibration und der Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben der Sorte *Provento*

		Pr <sub>K</sub>							Pr <sub>P</sub>				
		n <sub>K</sub>	n <sub>T</sub>	n <sub>Hk</sub>	SECV	RSQ	RPD <sub>K</sub>	V	SEP	Bias	SEPC	RSQ	RPD <sub>P</sub>
MPLS	Tm	396	4	15	0,37	0,99	7,6	-	0,52	-0,10	0,51	0,96	3,4
	St	375	9	10	0,68	0,95	4,1	-	0,92	-0,38	0,83	0,79	1,8
	Pt	361	5	15	0,06	0,97	4,2	-	0,06	0,02	0,06	0,89	2,8
	Glc	405	6	12	0,09	0,79	1,8	-	0,20	0,16	0,11	0,80	1,0
	Fru	396	13	10	0,06	0,77	1,8	-	0,12	0,06	0,10	0,61	1,3
	Sac	368	4	11	0,07	0,70	1,5	-	0,13	-0,08	0,10	0,28	0,9
	rZ	403	7	13	0,15	0,81	1,9	-	0,27	0,18	0,20	0,79	1,3
LOCAL	Tm	160	-	13	-	-	-	-	0,50	-0,07	0,50	0,93	3,5
	St	150	-	9	-	-	-	-	0,76	-0,05	0,76	0,80	2,2
	Pt	175	-	13	-	-	-	-	0,09	-0,06	0,07	0,86	1,9
	Glc	125	-	10	-	-	-	-	0,19	0,16	0,10	0,78	1,1
	Fru	150	-	7	-	-	-	-	0,12	0,07	0,10	0,58	1,2
	Sac	125	-	16	-	-	-	-	0,13	-0,08	0,11	0,28	0,8
	rZ	130	-	8	-	-	-	-	0,30	0,23	0,19	0,72	1,2
RRSm	Tm	400	0	-	0,47	0,97	5,9	-	0,42	-0,10	0,41	0,97	4,1
	St	384	0	-	0,96	0,88	2,9	-	0,76	-0,05	0,76	0,79	2,2
	Pt	366	0	-	0,08	0,91	3,2	-	0,09	-0,06	0,07	0,89	1,9
	Glc	411	0	-	0,09	0,72	1,9	-	0,16	0,11	0,11	0,77	1,3
	Fru	407	2	-	0,07	0,67	1,8	-	0,11	0,04	0,10	0,62	1,4
	Sac	371	1	-	0,07	0,61	1,6	-	0,14	-0,10	0,10	0,24	0,8
	rZ	409	1	-	0,14	0,74	1,9	-	0,26	0,16	0,21	0,72	1,4
RRIm	Tm	400	0	-	-	0,98	-	2,1	0,47	-0,07	0,43	0,97	3,7
	St	384	0	-	-	0,90	-	-1,4	0,80	-0,03	0,80	0,77	2,1
	Pt	366	0	-	-	0,92	-	-1,0	0,10	-0,06	0,08	0,87	1,8
	Glc	411	0	-	-	0,77	-	0,6	0,16	0,11	0,12	0,74	1,3
	Fru	407	2	-	-	0,67	-	-0,2	0,12	0,06	0,11	0,54	1,2
	Sac	371	1	-	-	0,67	-	2,9	0,16	-0,12	0,10	0,39	0,7
	rZ	409	1	-	-	0,77	-	-0,6	0,28	0,17	0,23	0,68	1,3
RRSd	Tm	400	0	-	0,47	0,97	5,8	-	0,46	-0,15	0,44	0,97	3,8
	St	384	0	-	0,97	0,88	2,8	-	0,80	-0,15	0,78	0,79	2,1
	Pt	366	0	-	0,08	0,91	3,3	-	0,09	-0,06	0,07	0,89	2,0
	Glc	411	0	-	0,09	0,72	1,9	-	0,17	0,14	0,10	0,79	1,2
	Fru	407	2	-	0,07	0,66	1,7	-	0,11	0,06	0,09	0,63	1,3
	Sac	371	1	-	0,07	0,56	1,5	-	0,13	-0,08	0,10	0,26	0,9
	rZ	409	1	-	0,15	0,73	1,9	-	0,28	0,19	0,20	0,73	1,3
RRId	Tm	400	0	-	-	0,98	-	1,1	0,50	-0,21	0,46	0,97	3,5
	St	384	0	-	-	0,90	-	-2,1	0,84	-0,13	0,83	0,76	2,0
	Pt	366	0	-	-	0,92	-	-1,1	0,10	-0,06	0,08	0,87	1,8
	Glc	411	0	-	-	0,77	-	1,8	0,17	0,13	0,12	0,72	1,1
	Fru	407	2	-	-	0,67	-	-0,2	0,13	0,07	0,11	0,54	1,1
	Sac	371	1	-	-	0,64	-	3,8	0,14	-0,09	0,10	0,33	0,8
	rZ	409	1	-	-	0,76	-	0,0	0,30	0,20	0,26	0,66	1,2

**Tab. 7-9** Anzahl der signifikanten Unterschiede ( $n_{\text{sig}}$ ) im paarweisen Vergleich und der prozentualen Anteile bezogen auf die untersuchten Inhaltsstoffe für **a)** die Validationen, **b)** die Vorhersagen der „kalibrationsfremden“ Erntejahre und **c)** die Vorhersagen der „kalibrationsfremden“ Sorten

		<b>Tm</b>		<b>Stärke</b>		<b>Protein</b>		<b>Glc</b>		<b>Fru</b>		<b>Sac</b>		<b>rZ</b>		<b>Summe</b>	
		$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%	$n_{\text{sig}}$	%
<b>a) GLOBAL</b>	<b>LOCAL</b>	-		-		1	25	-		-		-		-			
	<b>RR</b>	-		-		-		-		-		-		-			
	Summe	2	50	-		3	75	-		-		1	25	1	25		
	RRSm	2	50	-		1	25	-		-		1	25	-			
	RRIm	-		-		-		-		-		-		1	25		
	RRSd	-		-		2	50	-		-		-		-			
	RRId	-		-		-		-		-		-		-			
<b>Summe</b>		<b>2</b>	<b>33</b>	<b>-</b>		<b>4</b>	<b>66</b>	<b>-</b>		<b>-</b>		<b>1</b>	<b>17</b>	<b>1</b>	<b>17</b>	<b>8</b>	<b>19</b>
<b>b) GLOBAL</b>	<b>LOCAL</b>	1	13	1	13	2	25	-		-		1	13	1	13		
	<b>RR</b>	-		1	13	-		-		-		1	13	-			
	Summe	4	50	-		2	25	2	25	2	25	-		3	38		
	RRSm	1	13	-		1	13	-		-		-		1	13		
	RRIm	1	13	-		-		-		-		-		-			
	RRSd	2	25	-		1	13	-		-		-		-			
	RRId	-		-		-		2	25	2	25	-		2	25		
<b>Summe</b>		<b>5</b>	<b>42</b>	<b>2</b>	<b>17</b>	<b>4</b>	<b>33</b>	<b>2</b>	<b>17</b>	<b>2</b>	<b>17</b>	<b>2</b>	<b>17</b>	<b>4</b>	<b>33</b>	<b>21</b>	<b>25</b>
<b>c) GLOBAL</b>	<b>LOCAL</b>	-		1	13	-		-		-		-		-			
	<b>RR</b>	-		-		-		-		-		1	13	1	13		
	Summe	4	50	-		5	63	4	50	2	25	2	25	3	38		
	RRSm	4	50	-		1	13	1	13	-		2	25	-			
	RRIm	-		-		1	13	-		-		-		-			
	RRSd	-		-		3	38	3	38	2	25	-		3	38		
	RRId	-		-		-		-		-		-		-			
<b>Summe</b>		<b>4</b>	<b>33</b>	<b>1</b>	<b>8</b>	<b>5</b>	<b>42</b>	<b>4</b>	<b>33</b>	<b>2</b>	<b>17</b>	<b>3</b>	<b>25</b>	<b>4</b>	<b>33</b>	<b>23</b>	<b>27</b>

**Tab. 7-10** RMS-Werte der einzelnen NIRS-Messungen für die Proben der Vorernteuntersuchung 1999 4 - 12 Wochen vor der Ernte

<b>Untersuchungstermin</b>			<b>NIRS-Messung</b>				
	<b>MW</b>	<b>SD</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
1. Woche	329	286	395	377	242	314	296
2. Woche	284	261	474	239	204	204	198
3. Woche	516	437	908	279	169	268	574
4. Woche	612	554	1174	279	287	425	389
5. Woche	425	350	639	322	182	456	390
6. Woche	297	268	458	231	270	249	210
7. Woche	491	388	439	767	450	327	338
8. Woche	402	360	751	271	162	251	283
Mittel über alle	420	363					

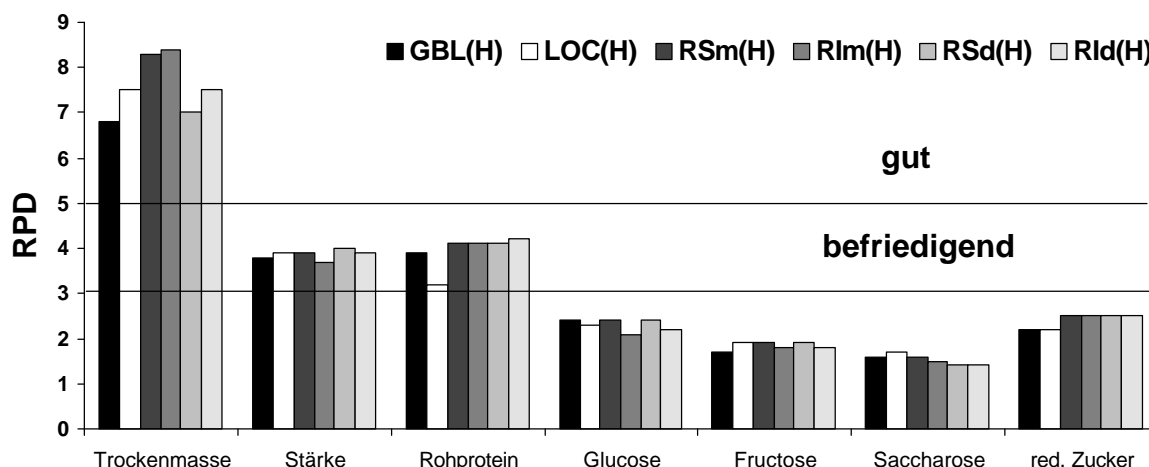
**Tab 7-11** Voraussetzungen und Ergebnisse der NIRS-Methode (GLOBAL) für die Erntejahre 1994 - 1998 (QS4-8) zur Vorhersage der „kalibrationsfremden“ Kartoffelsorten *Tomensa* und *Saturna* aus der industriellen Wareneingangskontrolle

	<b>n<sub>K</sub></b>	<b>Kalibration</b>			<b>n<sub>V</sub></b>	<b>Validation</b>		
		<b>MIN</b> g/100 g	<b>MAX</b> g/100 g	<b>SECV</b> g/100 g		<b>SEP</b> g/100 g	<b>Bias</b> g/100 g	<b>RSQ</b>
<b>Trockenmasse</b>	243	15,63	26,54	0,37	63	0,37	0,00	0,98
<b>Stärke</b>	238	10,00	20,96	0,64	64	0,63	0,00	0,93
<b>Rohprotein</b>	221	1,23	2,36	0,06	62	0,07	0,00	0,92
<b>Glucose</b>	243	0,02	1,20	0,06	64	0,06	0,00	0,85
<b>Fructose</b>	238	0,01	0,88	0,05	64	0,05	-0,01	0,83
<b>Saccharose</b>	237	0,01	0,47	0,06	65	0,07	0,00	0,41
<b>red. Zucker</b>	242	0,03	2,08	0,11	65	0,11	-0,02	0,85

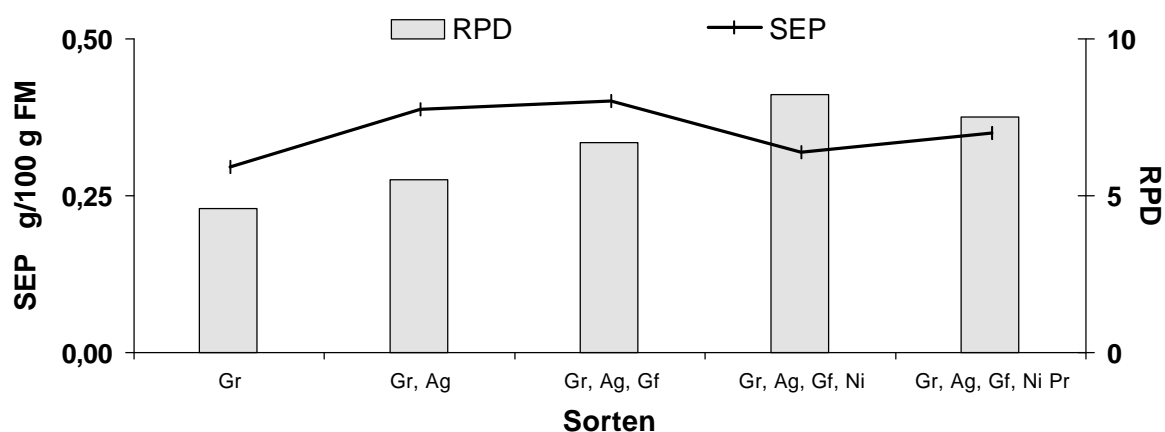
**Tab. 7-12** Vergleich der NIRS-Vorhersagewerte (NIR) und Referenzwerte (Ref) für *Tomensa* (To) und *Saturna* (Sa), NIRS-Untersuchung in der Wareneingangskontrolle eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes. Vorhergesagte Inhaltsstoffgehalte außerhalb der analytischen Fehlerstreuung ( $\pm 2$  SEP) sind fett gekennzeichnet (Angaben bezogen auf Frischmasse)

	<b>Tm</b>		<b>Stärke</b>		<b>Protein</b>		<b>Glucose</b>		<b>Fructose</b>		<b>Sac</b>		<b>rZ</b>	
	NIR g/100g	Ref g/100 g	NIR g/100 g	Ref g/100 g	NIR g/100 g	Ref g/100 g	NIR g/100 g	Ref g/100 g	NIR g/100 g	Ref g/100 g	NIR g/100 g	Ref g/100 g	NIR g/100 g	Ref g/100 g
<b>Sa1</b>	24,94	-	22,24	22,17	1,97	1,95	0,05	0,05	0,04	0,04	0,21	0,20	0,09	0,08
<b>Sa2</b>	24,85	24,80	22,35	-	1,90	1,89	0,04	-	0,04	-	0,23	-	0,08	-
<b>Sa3</b>	25,82	25,55	21,27	20,43	1,89	1,79	0,11	0,11	0,13	0,11	0,22	0,25	0,25	0,21
<b>Sa4</b>	26,00	26,53	20,97	20,99	2,15	2,10	0,01	0,06	0,05	0,08	0,20	0,19	0,03	0,14
<b>Sa5</b>	<b>23,64</b>	24,53	18,75	19,73	2,36	2,47	0,00	0,01	0,06	0,01	0,16	0,15	0,05	0,02
<b>Sa6</b>	24,03	24,18	18,49	19,73	2,58	2,54	0,00	0,01	0,02	0,01	0,18	0,16	-0,04	0,02
<b>Sa7</b>	25,50	25,48	20,97	20,96	2,03	1,97	0,02	0,03	0,08	0,02	0,17	0,26	0,10	0,05
<b>Sa8</b>	26,33	26,64	21,03	21,54	2,42	2,33	0,07	0,11	0,13	0,10	0,22	0,35	0,21	0,21
<b>Sa9</b>	<b>26,41</b>	27,20	20,76	21,62	<b>2,46</b>	2,31	<b>0,00</b>	0,13	0,07	0,12	0,22	0,28	0,04	0,24
<b>To1</b>	26,69	26,57	21,29	21,17	2,45	2,38	0,04	0,02	0,02	0,02	0,19	0,17	0,06	0,07
<b>To2</b>	26,65	-	21,14	-	2,44	2,43	0,08	0,04	0,06	0,01	0,06	0,03	0,15	-
<b>To3</b>	27,74	27,62	22,30	22,04	2,46	2,43	0,00	0,02	0,09	0,02	0,29	0,19	0,10	0,03
<b>To4</b>	27,18	27,33	21,68	22,02	2,41	2,41	0,00	0,02	0,10	0,02	0,22	0,19	0,14	0,03

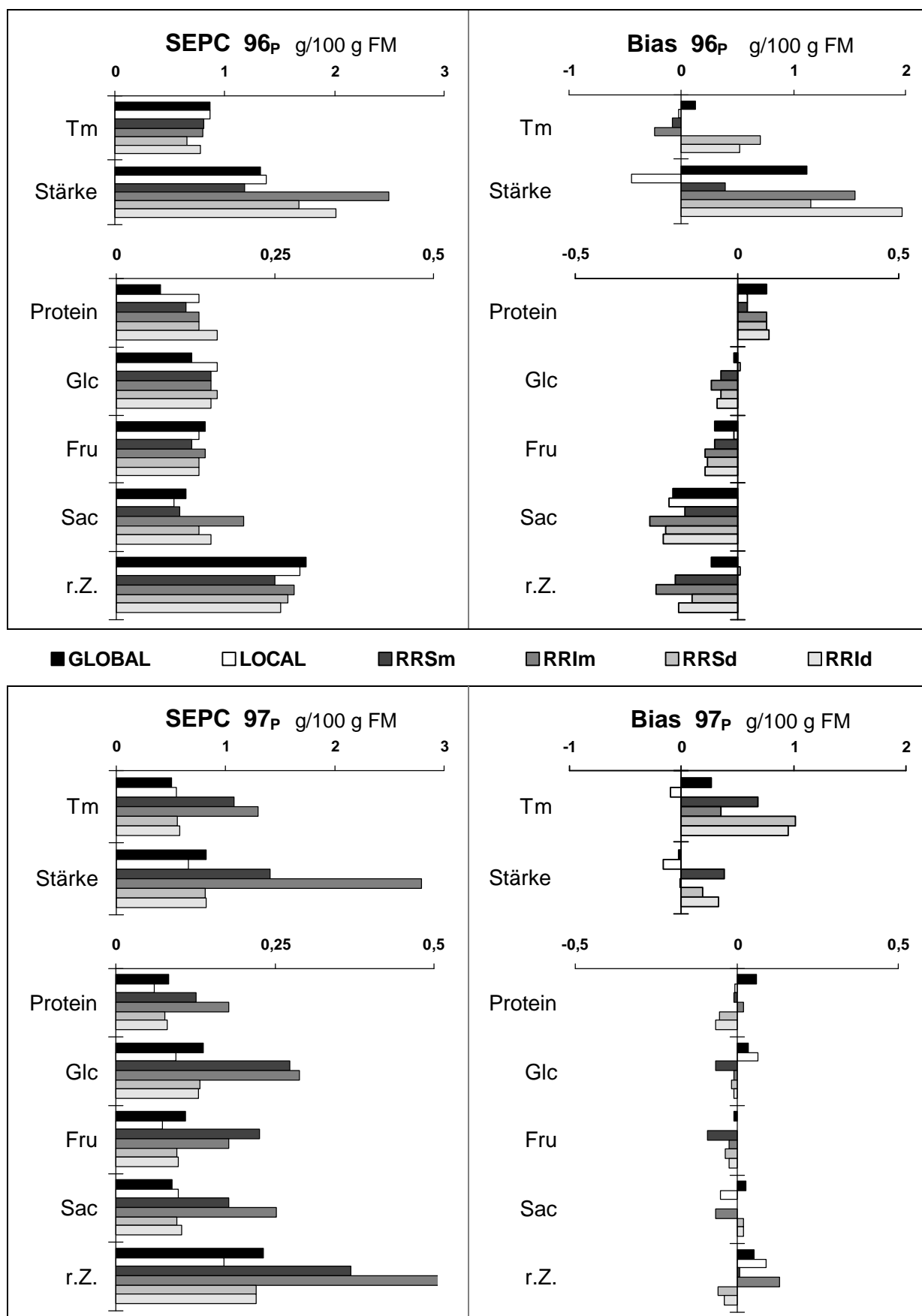
## 7.2 Abbildungen



**Abb. 7-1** Vergleich der RPD-Werte der Validation ( $VAL_H$ ) für die Kalibrationsmodelle GLOBAL, LOCAL und RR (4 Varianten) mit Kennzeichnung der RPD-Bereiche für eine befriedigende bzw. gute Vorhersageleistung (Abk. Tab. 2-12)

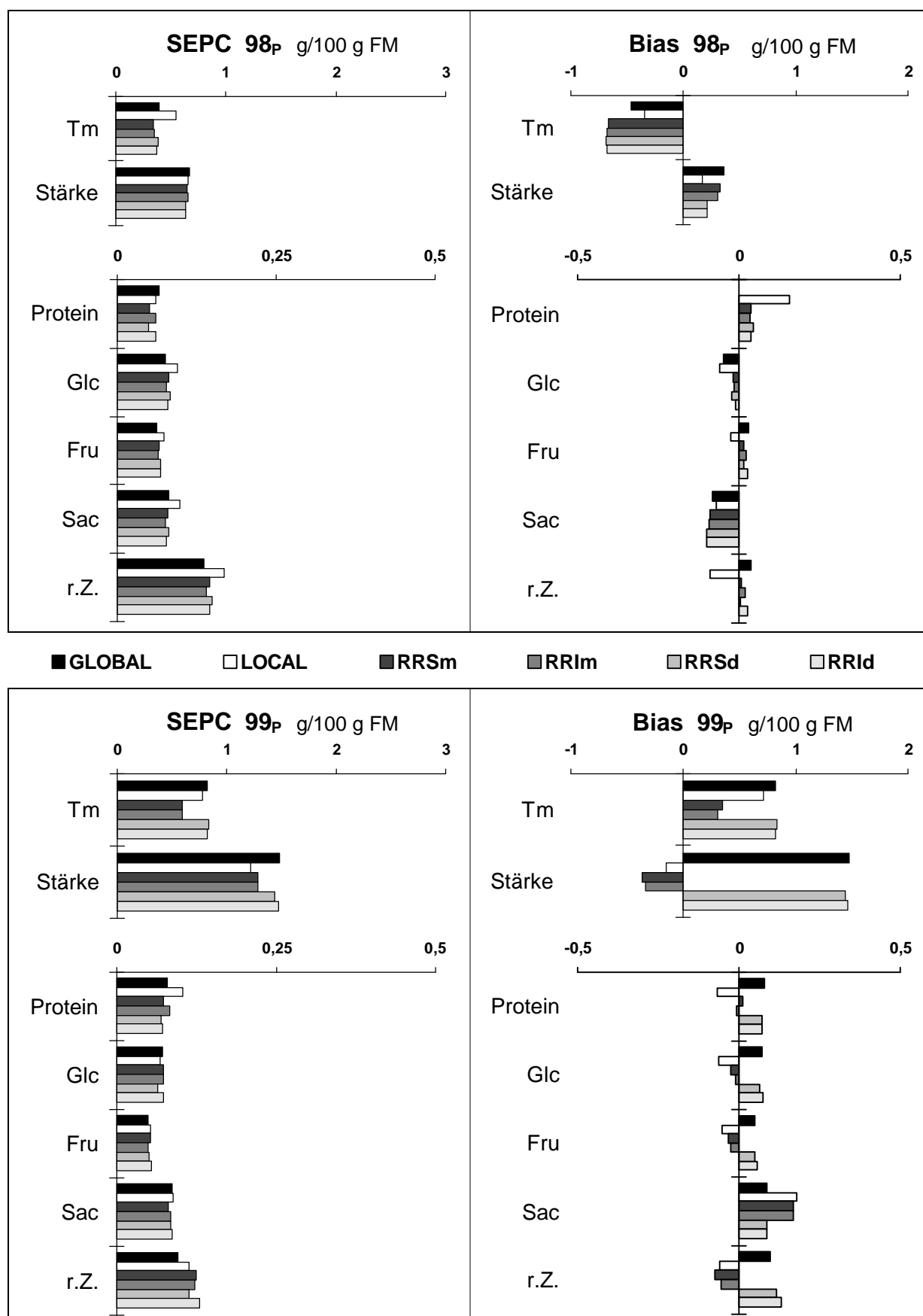


**Abb. 7-2** Vergleich der erreichten Methodengüte anhand SEP- und RPD-Werten für die schrittweise Erweiterung der GLOBAL-Kalibration mit Proben der Sorten *Granola*, *Agria*, *Grandifolia*, *Nicola*, *Provento* (1994 - 1999, Trockenmasse)

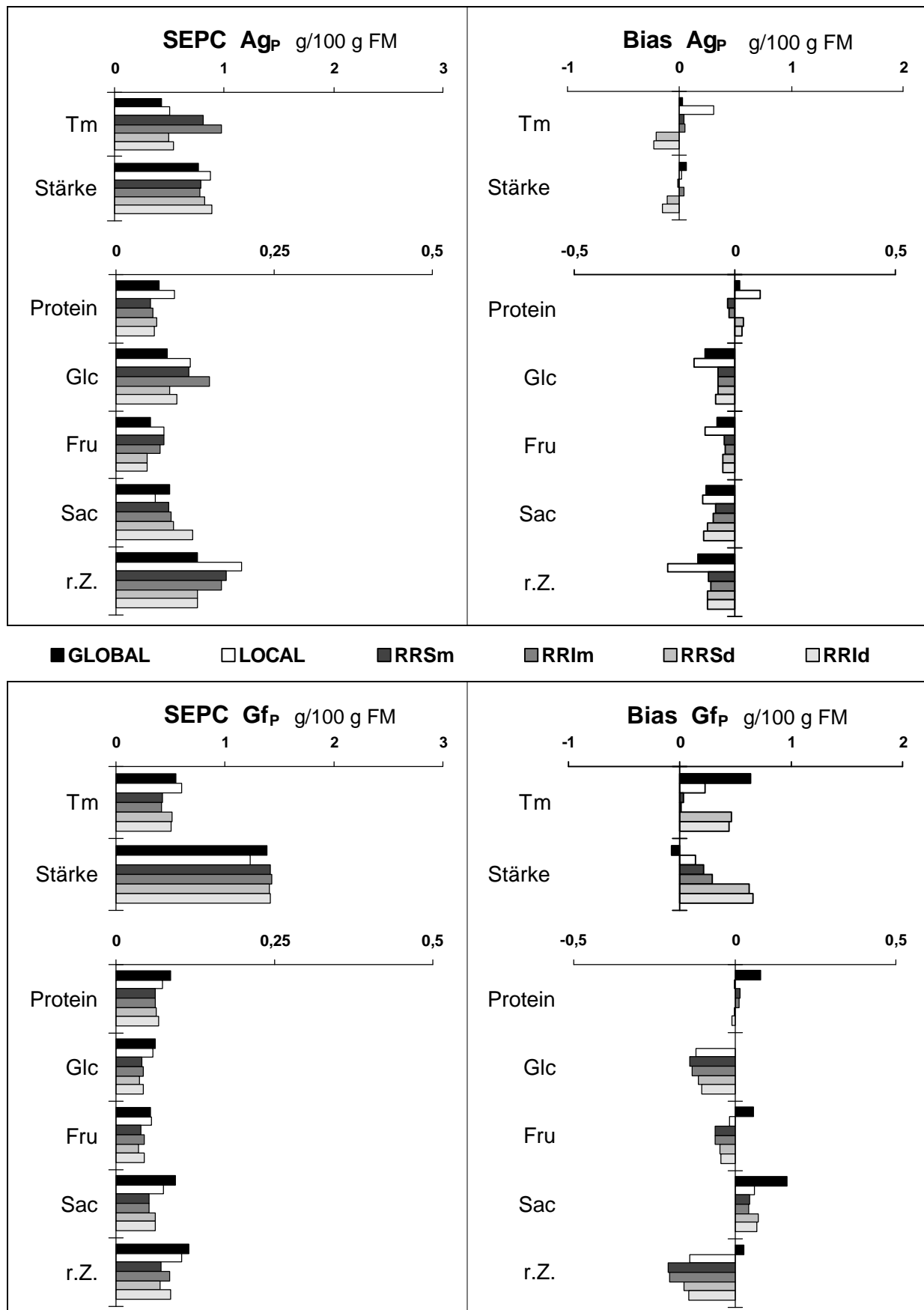


**Abb. 7-3a/b** SEPC- und Bias-Werte für die Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben der Erntejahre **a)** 1996 (oben) und **b)** 1997 (unten).

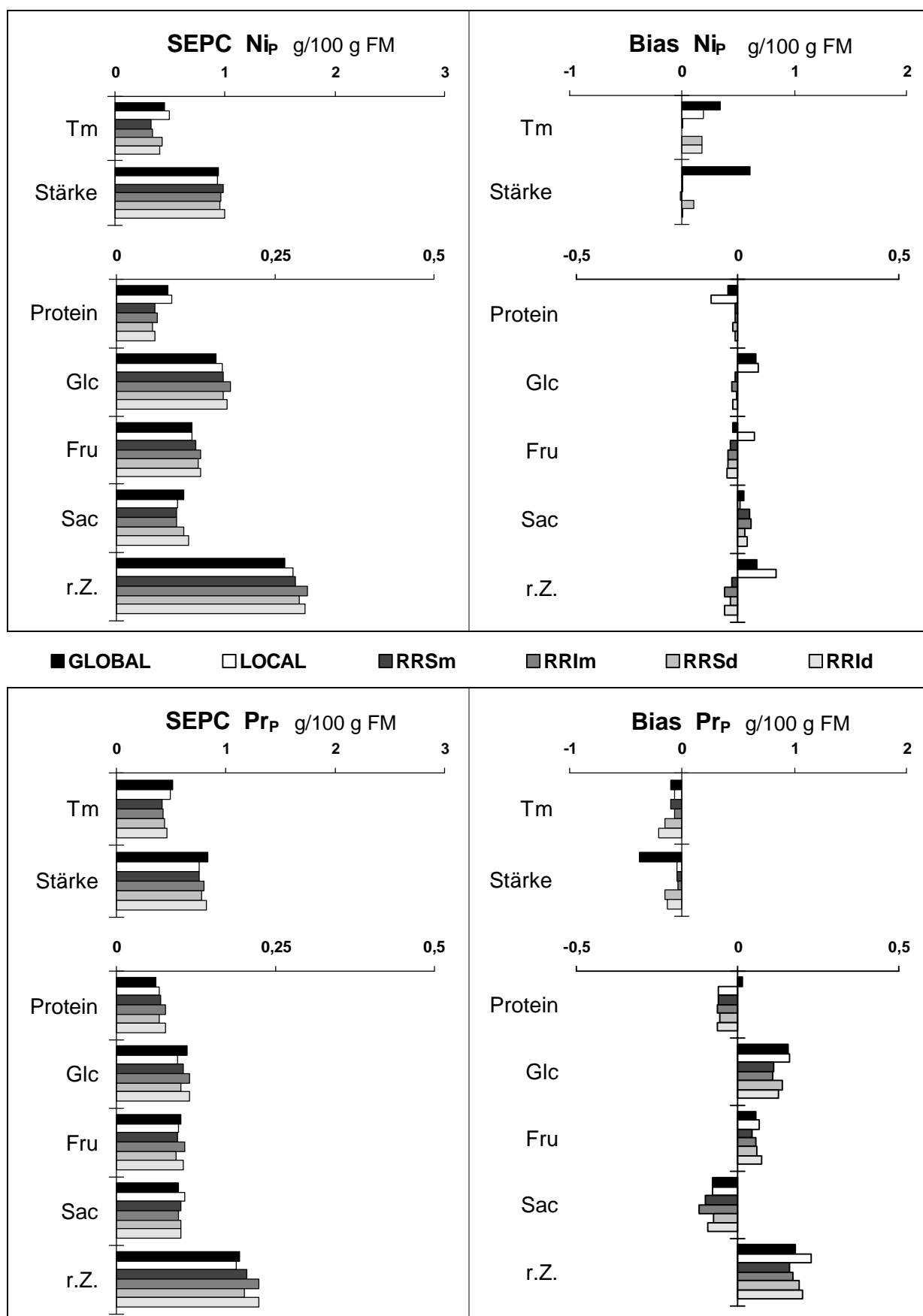




**Abb. 7-3c/d** SEPC- und Bias-Werte für die Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben der Erntejahre **c**) 1998 (oben) und **d**) 1999 (unten).



**Abb. 7-3e/f** SEPC- und Bias-Werte für die Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben der Sorten **e)** *Agria* (oben) und **f)** *Grandifolia* (unten).



**Abb. 7-3g/h** SEPC- und Bias-Werte für die Vorhersage „kalibrationsfremder“ Proben der Sorten **g)** Nicola (oben) und **h)** Provento (unten).